ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
"ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА
ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ НА 1997–2000 ГОДЫ"

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Под редакцией доктора хим. наук проф. О. М. ПЕТРУХИНА



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001

ББК 24.4
А 64
УДК 543(075.8)

Издание осуществлено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997—2000 годы"

Авторы: А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов, Е. А. Кучкарев, Л. Б. Оганесян, О. М. Петрухин, С. Л. Рогатинская, Н. Д. Румянцева, Н. И. Слезко, А. Р. Тимербаев

Рецензенты: зав. лабораторией методов концентрирования ГЕОХИ РАН проф. докт. хим. наук Б. Я. Спиваков; проф. кафедры промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина докт. хим. наук С. И. Петров

А 64 **Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа:** Учебник для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. — М.: Химия, 2001. — 496 с.: ил.
ISBN-7245-0953-9

В книге излагаются теоретические основы физических и физико-химических методов анализа, даются принципы действия и схемы соответствующих приборов. После описания каждого метода приводятся практические работы для самостоятельного их выполнения, а также вопросы и задачи.

Книга представляет собой одновременно учебник и практикум.

Для студентов химико-технологических высших учебных заведений.

А $\frac{1707000000-009}{050(01)-01}$ Без объявл. **ББК 24.4**

Учебное издание

Жуков Александр Федорович, **Колосова** Идея Фоминична, **Кузнецов** Владимир Витальевич, **Кучкарев** Евгений Ахмедович, **Оганесян** Лилит Берговна, **Петрухин** Олег Митрофанович, **Рогатинская** Светлана Леонидовна, **Румянцева** Нелли Даниловна, **Слезко** Нина Ивановна, **Тимербаев** Андрей Роландович

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Редактор *Л. Н. Николаева*
ИБ № 3165
ЛР № 010172 от 17.01.97
Подписано в печать 03.05.2001. Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная № 1.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 31,0. Усл. печ. л. 31,0.
Уч.-изд. л. 33,07. Тираж 1000 экз. Заказ 5938. С 09. Изд. № 4262.
ФГУП ордена "Знак Почета" издательство "Химия"
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.
Тел. 268-29-76
Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНИТИ,
140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т, 403.
Тел. 554-21-86

ISBN-7245-0953-9

© Центр "Интеграция", 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 9

ГЛАВА 1

ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ . . . 11

1.1. Принципы классификации методов анализа 12
1.2. Основные направления в развитии физических и физико-химических методов анализа 13
Литература 23

ГЛАВА 2

СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА 25

2.1. Относительность методов анализа. Стандартные образцы 26
2.2. Метод градуировочного графика 27
2.3. Метод добавок 35
Литература 38

ГЛАВА 3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА 39

3.1. Атомная спектроскопия 40
3.1.1. Теоретические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа 40
3.1.2. Блок-схема установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа 45
3.1.3. Виды плазмы. Источники атомизации пробы и возбуждения спектра 47
3.1.4. Пробоподготовка. Способы введения пробы в плазму 55
3.1.5. Спектральные приборы. Способы регистрации спектра 64
3.1.6. Качественный и полуколичественный анализ. Предел обнаружения 67
3.1.7. Количественный анализ 71
3.1.8. Химико-спектральные методы анализа 74
Вопросы и задачи 76
3.1.9. Визуальный атомно-эмиссионный спектральный анализ 78
Практические работы 81
Работа 1. Идентификация катионов металлов в растворе 81
Работа 2. Визуальное атомно-эмиссионное определение меди 88
3.1.10. Фотографический атомно-эмиссионный спектральный анализ . 90
Практические работы 95
Работа 1. Качественный анализ стали 95
Работа 2. Определение кремния в стали по методу трех эталонов . . . 98
3.1.11. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени 101
Практические работы 106
Работа 1. Определение калия методом градуировочного графика . . . 106

Работа 2. Определение натрия методом ограничивающих растворов . 108
Работа 3. Определение кальция в питьевой воде методом стандартных добавок . . . 109
Работа 4. Определение натрия и калия в цементе . . . 110
Работа 5. Косвенное экстракционно-пламенно-фотометрическое определение кадмия . . . 112
3.1.12. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия . . . 114
Практические работы . . . 117
Работа 1. Определение меди в растворе . . . 117
Работа 2. Определение серебра в сульфидно-цинковых люминофорах 118
Литература . . . 120
3.2. Молекулярная спектроскопия . . . 120
3.2.1. Методы оптической молекулярной спектроскопии . . . 121
3.2.2. Молекулярный абсорбционный анализ . . . 123
3.2.3. Электронные переходы и спектры поглощения . . . 130
3.2.4. Основной закон поглощения . . . 134
3.2.5. Фотометрический и спектрофотометрический анализ . . . 140
3.2.6. Условия фотометрического определения и их оптимизация . . . 142
3.2.7. Метрология фотометрического анализа . . . 144
3.2.8. Дифференциальная фотометрия . . . 145
3.2.9. Производная спектрофотометрия . . . 147
3.2.10. Фотометрическое титрование . . . 148
3.2.11. Схемы применяемой аппаратуры . . . 152
Практические работы по фотометрии . . . 155
Работа 1. Определение фосфора (ортофосфатов) в виде молибденованадиевой гетерополикислоты . . . 155
Работа 2. Определение меди в виде аммиаката методом дифференциальной фотометрии . . . 158
Работа 3. Определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой . . 160
Работа 4. Определение модибдена (VI) с пероксидом водорода . . . 163
Работа 5. Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы . . . 164
Работа 6. Определение пикриновой кислоты . . . 166
Работа 7. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) . . . 167
Практические работы по спектрофотометрии . . . 170
Работа 1. Определение лантана с реагентом арсеназо III . . . 170
Работа 2. Определение 4-нитроанилина по образованию азокрасителя 173
Практические работы по фотометрическому титрованию 175
Работа 1. Титрование цинка (II) раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в присутствии индикатора эриохрома черного Т . . . 175
Работа 2. Анализ смеси цинка и магния титрованием в присутствии индикатора эриохрома черного Т . . . 178
3.2.12. Флуориметрический анализ . . . 180
Практические работы . . . 185
Работа 1. Определение урана (VI) по свечению уранилфосфатных комплексов . . . 185
Работа 2. Определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты по свечению ее аниона . . . 186
Работа 3. Определение алюминия по свечению его комплекса с 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой . . . 187
Работа 4. Определение сульфид-ионов по тушению флуоресценции тетрамеркурацетатфлуоресцеина . . . 188
3.2.13. Фототурбидиметрия и фотонефелометрия . . . 189

Практические работы . . . 193
Работа 1. Определение сульфатов в растворе . . . 193
Работа 2. Определение хлоридов в растворе . . . 194
Работа 3. Определение сульфатов турбидиметрическим кинетическим методом . . . 195
Вопросы и задачи . . . 196
Литература . . . 197

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . 198

4.1. Кондуктометрия . . . 200
4.1.1. Общая характеристика метода . . . 200
4.1.2. Аппаратура . . . 207
Вопросы и задачи . . . 208
Практические работы . . . 210
Работа 1. Анализ смеси сильной кислоты и соли слабого основания (или сильного основания и соли слабой кислоты) . . . 210
Работа 2. Определение хлоридов и иодидов в их смеси . . . 212
Работа 3. Определение ионов Ni^{2+} и CA^{2+} в их смеси . . . 213
Работа 4. Анализ аммонийных удобрений . . . 215
4.2. Высокочастотное титрование . . . 216
4.2.1. Общая характеристика метода . . . 216
4.2.2. Аппаратура . . . 218
Вопросы и задачи . . . 219
Практические работы . . . 220
Работа 1. Определение хлороводородной кислоты и фенола . . . 220
Работа 2. Определение фенольных гидроксильных групп в фенолоформальдегидных олигомерах . . . 221
Работа 3. Определение содержания ионов Fe^{3+} . . . 222
4.3. Потенциометрия . . . 223
4.3.1. Общая характеристика метода . . . 223
4.3.2. Индикаторные электроды . . . 226
4.3.3. Электроды сравнения . . . 236
4.3.4. Техника анализа . . . 236
4.3.5. Аппаратура . . . 240
Вопросы и задачи . . . 241
Практические работы . . . 242
Работа 1. Определение pH и щелочности природной воды . . . 243
Работа 2. Анализ смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия . . . 246
Работа 3. Анализ очищенного рассола для производства хлора и каустической соды . . . 247
Работа 4. Анализ электролита для хромовокислого анодирования деталей из алюминиевых сплавов . . . 248
Работа 5. Определение железа (II) в присутствии железа (III) . . . 250
Работа 6. Дифференцированное титрование смеси салициловой и бензойной кислот . . . 252
Работа 7. Определение нитрата в техническом образце . . . 252
Работа 8. Определение фторид-ионов методом добавок . . . 254
Работа 9. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода . . . 255
Работа 10. Определение ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси . . . 255
Работа 11. Определение фторид-ионов в нитратно-фосфатных растворах . . . 256

Работа 12. Определение 2,4-динитрофенола в сбросных растворах методами ионометрии . . . 258
Работа 13. Полуавтоматическое титрование кислот и отдельных компонентов их смеси . . . 259
Работа 14. Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов . 261
4.4. Вольтамперометрия . . . 262
4.4.1. Общая характеристика метода . . . 262
4.4.2. Аппаратура . . . 273
Вопросы и задачи . . . 275
Практические работы . . . 278
Работа 1. Обнаружение ионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} . . . 279
Работа 2. Обнаружение ионов Pb^{2+} и Tl^{+} . . . 280
Работа 3. Определение содержания ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} . . . 281
Работа 4. Определение тиокарбамида методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала . . . 281
Работа 5. Определение серебра методом инверсионной вольтамперометрии . . . 283
Работа 6. Определение содержания никеля и кобальта при совместном присутствии . . . 284
Работа 7. Определение малеиновой и фумаровой кислот при совместном присутствии . . . 286
4.5. Амперометрическое титрование . . . 288
4.5.1. Общая характеристика метода . . . 288
4.5.2. Аппаратура . . . 292
Вопросы и задачи . . . 294
Практические работы . . . 295
Работа 1. Определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} . . . 296
Работа 2. Определение ионов Pb^{2+} . . . 297
Работа 3. Определение ионов Cu^{2+} . . . 298
4.6. Электрогравиметрия . . . 299
4.6.1. Общая характеристика метода . . . 299
4.6.2. Аппаратура . . . 304
Вопросы и задачи . . . 304
Практические работы . . . 305
Работа 1. Разделение и определение меди и цинка . . . 305
Работа 2. Разделение и определение меди и никеля . . . 307
4.7. Кулонометрия . . . 308
4.7.1. Общая характеристика метода . . . 308
4.7.2. Аппаратура . . . 317
Вопросы и задачи . . . 322
Практические работы . . . 325
Работа 1. Определение кислот . . . 325
Работа 2. Определение констант диссоциации слабых кислот . . . 326
Работа 3. Определение перманганата калия и дихромата калия . . . 328
Работа 4. Определение гипофосфита и фосфита при совместном присутствии в электролитах химического никелирования . . . 329
Работа 5. Определение ионов Cu^{2+} . . . 331
Работа 6. Определение формальдегида, ионов Cu^{2+} и комплексона III в электролитах химического меднения . . . 332
Работа 7. Определение 8-гидроксихинолина . . . 335
Работа 8. Определение ионов Al^{3+} . . . 336
Работа 9. Определение тиогликолевой кислоты . . . 337
Работа 10. Определение галогенид-ионов . . . 338

Работа 11. Определение ионов Zn^{2+} . . . 339
Работа 12. Определение ионов Fe^{2+} . . . 340
Работа 13. Определение тиокарбамида . . . 341
Работа 14. Определение фосфора в фосфорсодержащих удобрениях . 342
Литература . . . 344

ГЛАВА 5

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . 345

5.1. Общие вопросы теории хроматографических методов . . . 345
5.1.1. Сущность методов хроматографии и их классификация . . . 345
5.1.2. Хроматограмма. Параметры удерживания . . . 347
5.1.3. Физико-химические основы хроматографического процесса . . 349
5.1.4. Критерий эффективности хроматографического процесса . . . 353
5.1.5. Оптимизация процессов разделения в хроматографии . . . 357
Вопросы и задачи . . . 362
5.2. Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) . . . 362
5.2.1. Общая характеристика метода . . . 362
5.2.2. Качественный и количественный анализ . . . 368
Вопросы и задачи . . . 373
Практические работы . . . 374
Работа 1. Определение жидких хлорметанов в их смеси . . . 374
Работа 2. Определение воды в ацетоне . . . 377
Работа 3. Определение спиртов в их смеси . . . 378
Работа 4. Определение диметилформамида и этилацетата в сточных водах . . . 379
Работа 5. Определение этилацетата и этанола в сточных водах . . . 381
Работа 6. Определение изопропанола в сточных водах . . . 382
Работа 7. Определение изомерных кислот C_4H_9COOH в их смеси . . 383
Работа 8. Определение качественного состава смеси по логарифмическим индексам удерживания . . . 384
Работа 9. Определение продуктов бромирования *н*-бутанола . . . 386
5.3. Жидкостная хроматография (ЖХ) . . . 388
5.3.1. Общая характеристика метода . . . 388
5.3.2. Адсорбционная хроматография . . . 390
Вопросы и задачи . . . 395
Практические работы . . . 396
Работа 1. Определение бензола, нитробензола и бензонитрила в их смеси . . . 396
Работа 2. Определение *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов в их смеси . . . 397
Работа 3. Определение *о*-, *м*- и *п*-нитроанилинов в их смеси . . . 399
Работа 4. Определение бензола, нафталина и фенантрена в их смеси . 400
Работа 5. Определение бензола и его гомологов в их смеси . . . 401
5.3.3. Ионообменная хроматография . . . 403
Вопросы и задачи . . . 413
Практические работы . . . 414
Работа 1. Определение CH_3COOH, CH_3COONa, NaCl в их смеси . . 414
Работа 2. Определение Na_2HPO_4 и NaCl в их смеси . . . 417
Работа 3. Определение Na_2SO_4 и NaCl в их смеси . . . 418
Работа 4. Определение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в их смеси . . . 420
Работа 5. Определение ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} в их смеси . . . 423
Работа 6. Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} . . . 425

Работа 7. Анализ смеси $CuSO_4$ и NaCl методом ионного обмена и потенциометрии . . . 427
Работа 8. Количественный анализ смеси солей с предварительным отделением мешающих ионов методом ионного обмена . . . 428
Работа 9. Разделение и количественное определение ионов F^- и Cl^- методами ионного обмена и ионометрии . . . 430
Работа 10. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионообменника КУ-2 . . . 431
5.3.4. Гель-хроматография . . . 433
Вопросы и задачи . . . 440
Практические работы . . . 441
Работа 1. Определение арсеназо I, голубого декстрана и нитрофенола в их смеси . . . 441
Работа 2. Определение голубого декстрана и щавелевой кислоты в их смеси . . . 443
Работа 3. Определение гемоглобина и глицина в их смеси . . . 445
Работа 4. Выбор условий разделения голубого декстрана, арсеназо I и *п*-нитрозодиметиланилина на сефадексе и их количественное определение . . . 447
5.3.5. Бумажная хроматография . . . 448
Вопросы и задачи . . . 459
Практические работы . . . 459
Работа 1. Разделение смеси микроколичеств палладия (II) и родия (III) и количественное определение палладия (II) . . . 459
Работа 2. Определение аминокислот в их смеси . . . 462
Работа 3. Разделение ионов Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+} и количественное определение Fe^{3+} . . . 465
Работа 4. Определение 4-нитрофенола и 4-аминофенола в их смеси . 467
Работа 5. Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах "Радуга-2" . . . 468
Работа 6. Качественный и количественный анализ жидких фосфатных комплексных удобрений . . . 471
Работа 7. Определение коэффициентов распределения и оценка эффективности разделения ионов Fe^{3+}, Ni^{2+} или Co^{2+} и Zn^{2+} 473
Работа 8. Разделение и идентификация ионов металлов в растворе с последующим определением Fe^{3+} . . . 474
5.3.6. Тонкослойная хроматография (ТСХ) . . . 476
Вопросы и задачи . . . 485
Практические работы . . . 485
Работа 1. Разделение и идентификация природных липидов . . . 485
Работа 2. Выбор условий разделения и концентрирования компонентов технологических смесей продуктов нитрования фенола и фотометрическое определение 2,4-динитрофенола . . . 487
Работа 3. Концентрирование методом ТСХ и флуориметрическое определение родамина 6Ж в технологических растворах и сточных водах . . . 489
Литература . . . 490

ГЛАВА 6

ВЫБОР МЕТОДОВ АНАЛИЗА . . . 492

Литература . . . 496

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс "Химические методы анализа" для химико-технологических вузов в значительной степени выполняет функцию общеобразовательного раздела в ряду других химических дисциплин: общей и неорганической химии, органической, физической и коллоидной химии. Кроме того, важная задача этого курса — научить студентов, вчерашних школьников, общехимическим операциям, работе в лаборатории. Курс "Физические и физико-химические методы анализа" уже в большей мере должен соответствовать собственно аналитическим задачам, и он дает представление о современных методах анализа, наиболее широко используемых в исследовательских и прикладных лабораториях, ориентированных на решение текущих химико-технологических задач. И здесь встает проблема наполнения содержания курса и учебника соответственно. Естественно желание, чтобы учебник по возможности полнее отражал современное состояние не только методов анализа, но и аналитической химии как научной дисциплины.

Современные физические и физико-химические методы анализа и соответствующие приборы отличаются большим разнообразием как по принципу действия, так и по технике исполнения в пределах каждого метода. Многие, даже сложные приборы, в частности хромато-масс-спектрометры, стали коммерчески доступными и незаменимыми при решении ряда аналитических задач. Все это усложнило выбор методов анализа для учебного курса и поставило проблему рационального выбора и последовательности изложения материала.

В данном учебнике материал излагается в соответствии со следующей схемой. Вначале приведены типичные физические методы — спектроскопические методы. Затем представлены электрохимические методы — методы, основанные на контроле физических явлений, сопровождающих химические реакции. После этого изложены хроматографические методы анализа, которые в настоящее время фактически представляют собой не только методы анализа как таковые, но и принцип организации процесса анализа сложных смесей, требующих предварительного разделения.

При описании каждого метода даются его теоретические основы в объеме, достаточном для понимания сущности метода и вы-

полнения методически согласующихся самостоятельных практических работ, а также для решения вопросов и задач. Подробно описаны принципы и схемы аналитических приборов. Сознавая, что в настоящее время аналитическая химия представлена гораздо бóльшим числом методов, которые все не может охватить учебный вузовский практикум для студентов-технологов, авторы учебника сочли необходимым ограничиться рассмотрением лишь тех методов, которые нашли наиболее широкое применение на практике. Для восполнения этого пробела в главе 1 приведены краткие сведения о современных вариантах методов анализа, обсуждаются соотношение метод исследования—метод анализа, принципы классификации физических и физико-химических методов анализа.

Для желающих углубить свои знания в конце каждой главы приводится современная библиография по рассматриваемому методу анализа.

Учебник подготовлен коллективом преподавателей кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Предисловие и гл. 1 и 6 написаны О. М. Петрухиным, гл. 2 — Е. А. Кучкаревым, гл. 3 — Е. А. Кучкаревым и В. В. Кузнецовым, гл. 4 — С. Л. Рогатинской, Л. Б. Оганесян и А. Ф. Жуковым, гл. 5 — Н. Д. Румянцевой, И. Ф. Колосовой, Н. И. Слезко и А. Р. Тимербаевым. Общая редакция принадлежит О. М. Петрухину.

Авторы признательны коллективам других кафедр за рецензирование рукописи и с благодарностью примут все последующие замечания.

ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Физические и физико-химические методы анализа являются основным рабочим средством в современной аналитической химии. Все большее число возможных принципов анализа реализуется в инструментальных методах, появляются узкоспециализированные приборы, предназначенные для анализа конкретных продуктов, приборы для автоматического контроля химико-технологических процессов. Увеличивается число приборов, сочетающих несколько аналитических методов, например в газовых и жидкостных хроматографах в качестве датчиков применяются приборы, основанные на самых разнообразных физических и физико-химических принципах.

Прежде всего определим, что понимается под физико-химическими методами анализа, тем более что часто смешивают понятия "физико-химические методы анализа" и "физико-химические методы исследования". По возможности разграничим содержание этих понятий.

Первичная цель, которой руководствуются при исследовании веществ — тех, что окружают человека, и тех, которые он использует в той или иной форме в своей деятельности, — заключается во всестороннем изучении свойств веществ и материалов. Как известно, свойства материалов определяются их составом, причем составом как основных компонентов, так и примесей. Более того, часто свойства материалов зависят от распределения примесей или компонентов по объему вещества (материала). Поэтому из всех методов исследования веществ выделяется группа методов, целью которых является собственно определение качественного и количественного состава вещества. Эта группа методов и представляет собой аналитическую химию, в частности область физико-химических методов анализа. Здесь важно подчеркнуть, что определение качественного и количественного состава, определение распределения основных и неосновных компонентов по объему материала является первым этапом при любом исследовании свойств вещества. В некотором смысле методы анализа — это часть методов исследования вещества, однако вполне самостоятельная часть. Правда, граница между методами анализа и исследования свойств материалов достаточно условна: одни и те же методы могут использоваться и как методы анализа, и как методы исследования. Теория этих методов одна и та же, вопрос только в их приложении. Главное, что отличает методы анализа от методов

исследования — это преобладающее значение метрологических аспектов в первом случае.

Первоначально цель аналитической химии — определение качественного и количественного состава веществ — решалась химическими методами, то есть методами, основанными на получении продуктов реакции, обладающих тем или иным специфическим химическим признаком — аналитическим сигналом. В ранний период развития аналитической химии определение и содержание понятия "аналитическая химия" как дисциплины в целом почти полностью совпадали с содержанием понятия "аналитическая химия" как метода, основанного на использовании химических реакций. Правда, уже тогда в аналитической химии в большей или меньшей степени присутствовали и физические методы. Под физико-химическими методами при этом понимали все "нехимические" методы анализа, что отражалось и в том, что для нехимических методов использовалось название "инструментальные методы анализа".

1.1. Принципы классификации методов анализа

Для современной аналитической химии характерно чрезвычайное разнообразие методов анализа. Такое положение обусловлено привлечением все новых принципов анализа, развитием аналитического приборостроения, расширяющейся областью применения традиционных материалов и вовлечением новых, все более жесткой необходимостью контролировать степень загрязнения объектов окружающей среды.

С целью систематизации методов анализа и соответственно областей их применения используются различные классификационные принципы. Если в основу классификации положить принцип получения аналитического сигнала как такового, то помимо химических методов можно говорить о физико-химических, физических и биологических методах анализа. Классификация, основанная на этом принципе, наиболее распространена. Возможности физико-химических методов анализа, которые собственно и интересуют потребителя, в существенной степени определяются достижениями в приборостроении, базирующемся на достижениях механики, электроники и вычислительной техники. Поэтому методы, в основе которых лежат одни и те же физические или физико-химические принципы, но возможности которых существенно различаются, часто воспринимаются как вполне самостоятельные методы анализа.

Для потребителя важна также классификация методов по объекту анализа и определяемым элементам и(или) классу соединений. Аналитическая химия столь объемна, что в зависимости от задачи целесообразно объединять ту или иную группу методов

анализа с различными принципами действия. Например, для технолога интерес представляют автоматические методы анализа, позволяющие контролировать состав технологической смеси. Вообще, надо понимать, что любая классификация условна и преходяща. Так, например, выделение в отдельную группу инструментальных методов анализа утратило смысл, так как сегодня все методы стали инструментальными.

1.2. Основные направления в развитии физических и физико-химических методов анализа

Кратко познакомимся с основными физическими и физико-химическими методами анализа и направлениями их развития.

Под физическими методами понимают методы, в которых в качестве "аналитического реагента" выступает энергия. Взаимодействие компонентов анализируемой пробы с энергией в виде излучения приводит к ее поглощению (абсорбционные методы) или возбуждению атомов или молекул вещества с последующей эмиссией кванта энергии (эмиссионные или люминесцентные методы анализа). При этом возможно взаимодействие атомов — *атомные методы* или молекул — *молекулярные методы.* В атомных методах анализируемую пробу необходимо перевести в плазменное состояние. В молекулярном анализе исследуется вещество в молекулярной форме и в этом случае анализируются растворы проб. В данной группе методов качественное и количественное определение вещества осуществляют по спектрам электромагнитного излучения. Отсюда общее название этих методов — "спектроскопия".

Классическими физическими методами, основанными на возбуждении атомов в плазме или поглощении излучения, является атомный эмиссионный анализ и молекулярный абсорбционный анализ. Отметим, что оба метода присутствуют и в качественном химическом анализе: эмиссионный атомный анализ как метод обнаружения щелочных и щелочноземельных элементов по окрашиванию пламени, а молекулярный абсорбционный метод — для обнаружения металлов по собственной окраске неорганических соединений.

Среди методов атомной спектроскопии выделяют атомный эмиссионный анализ в пламени, пламенно-эмиссионную фотометрию и атомно-абсорбционный анализ. Молекулярный анализ представлен фотометрическим и спектрофотометрическими методами анализа, дифференциальной спектрофотометрией и фотометрическим титрованием. Методы, основанные на измерении рассеяния света, представлены турбодиметрическим и нефелометрическим методами анализа.

История развития атомно-эмиссионного анализа позволяет проследить этапы развития физических методов анализа. Созданию метода предшествует исследование явления, которое впоследствии было использовано для разработки метода анализа. История атомно-эмиссионного метода анализа отсчитывается с опыта И. Ньютона по разложению света в 1666 г. и с создания в 1859 г. спектроскопа Г. Кирхгофа и Р. Бунзена. Дальнейшее развитие метода определялось запросами практики, возможностями приборостроения, а в наше время и конкуренцией между различными методами анализа. В истории атомно-эмиссионного анализа можно выделить три этапа: визуальная спектроскопия, спектроскопический анализ с фотографической регистрацией спектра и современная спектроскопия с фотоэлектрической регистрацией спектра и компьютерной поддержкой анализа и обработкой результатов.

Один и тот же физический принцип анализа может быть воплощен в методах, существенно различающихся по своим возможностям, и поэтому эти методы воспринимаются как вполне самостоятельные. Такая ситуация очень характерна для современной аналитической химии. Одним из ярких примеров тому в рамках атомной спектроскопии является создание атомно-абсорбционного метода анализа с использованием лазерного излучения с фиксированной частотой, обеспечивающего, в принципе, определение отдельных атомов.

Эмиссионный атомный и молекулярный абсорбционный методы анализа в своем классическом варианте основаны на взаимодействии вещества с излучением в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. В настоящее время в спектроскопических методах используется излучение во всем возможном интервале энергий — от жесткого рентгеновского излучения до радиоволновой области спектра. В неорганическом элементном анализе широкое распространение получили рентгеновские методы и прежде всего рентгеновский флуоресцентный анализ. На взаимодействии вещества с излучением в инфракрасной и радиоволновой областях спектра основаны методы инфракрасной и ядерной спектроскопии и метод электронного парамагнитного резонанса. Эти методы широко используются для анализа и исследования органических соединений. К спектральным методам анализа относят также масс-спектрометрию, основанную на получении "спектра" заряженных частиц в магнитном поле. Этот метод используется как для неорганического элементного анализа, так и для анализа органических соединений. Среди физических методов анализа неорганических веществ большое значение приобрели активационные методы, в которых для возбуждения используют нейтронный поток или поток более тяжелых частиц.

Одной из наиболее развитой является рентгенофлуоресцентная спектроскопия. Этот метод позволяет определять элементы от бора до урана с высокой точностью в твердых, порошкообразных и жидких пробах в интервале концентраций от ppm до 100%.

Принципиальным и в то же время естественным в своем развитии стало объединение компьютера как целого с прибором. Можно выделить существенно разные функции компьютера в аналитическом приборе. На первом этапе компьютер использовался для управления прибором, затем для управления и обработки информации. В современных приборах рентгеновского флуоресцентного анализа компьютер выполняет все эти функции. Микропроцессорный контроль за работой отдельных блоков прибора позволяет оптимизировать и поддерживать работу прибора в оптимальных для данного анализа условиях.

Необходимость в массовых анализах и соответственно стремление снизить их стоимость, с одной стороны, повышение требования к оперативности анализа в промышленности и необходимость создания датчиков состава информационно-измерительных систем, необходимость в автономных, дистанционных методах анализа, с другой стороны, поставило остро вопрос о создании автоматических методов анализа. В настоящее время можно выделить три типа автоматических анализаторов: автоматические приборы лабораторного назначения, приборы автоматического контроля и диагностики и приборы, включенные как часть в автоматические системы управления производством.

Ярким примером эффективной автоматизации аналитических методов является создание фотометрических автоматических анализаторов.

В фотометрических автоматических анализаторах, разработанных еще в 1950-е годы, механизировалась и автоматизировалась последовательность ручных операций аналитика. Каждая проба помещалась в отдельный стакан, в заданной последовательности к ней добавлялись точно отмеренные объемы необходимых аналитических реактивов и после определенной выдержки автоматически измерялось поглощение раствора при заданной длине волны света. Такой принцип выполнения анализа получил название дискретного метода автоматического анализа и в настоящее время широко используется. Наряду с этим предложена и реализована идея непрерывного проточного анализа. В приборах этого типа создается поток смеси всех необходимых для анализа реактивов и периодически в поток вводится (инжектируется) анализируемая проба, через заданный промежуток времени измеряется оптическое поглощение образца. Существуют и другие варианты проточного автоматического метода анализа.

В настоящее время в автоматическом варианте представлены и другие оптические и электрохимические методы анализа.

Фотометрические методы анализа широко используются для создания дистанционных контролирующих автоанализаторов. В одном из вариантов таких анализаторов передача возбуждающего и излучающего света осуществляется с помощью волоконной оптики. В этом случае фотометрические или флуоресцентные реактивы наносятся непосредственно на поверхность световода. Такого типа спектрометры позволяют контролировать определяемые элементы или соединения, удаленные на сотни метров от прибора.

Спектроскопические методы анализа и сегодня остаются основными методами в практической аналитической химии. Важно отметить еще одну из характеристик методов анализа. Ряд физических методов анализа позволяет определять сравнительно большую группу элементов или соединений. Из приведенных выше методов к таким методам относятся, например, атомно-эмиссионный метод, который дает возможность одновременно определять несколько десятков элементов. Такими же возможностями обладают неорганический рентгеновский флуоресцентный и нейтронно-активационный методы. Такие групповые "обзорные" методы анализа часто используют для качественного и/или полуколичественного анализа. Они представляют собой современный вариант качественного анализа. В то же время имеются методы, основанные на специфических особенностях вещества, например гамма-резонансный метод анализа, который применяется фактически только для определения олова и железа. Так или иначе, с использованием атомных спектроскопических методов анализа выполняется основной объем неорганических анализов. Большое значение имеют спектроскопические методы анализа и в аналитической химии органических соединений.

Обширный блок физико-химических методов представляют прежде всего электрохимические методы анализа: кондуктометрия, высокочастотное титрование, потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

За пределами учебника остались некоторые современные электрохимические методы анализа. Развитие методов данного класса, как впрочем и других, обусловлено прежде всего необходимостью определения предельно малой концентрации. Довольно часто при анализе объектов с низким содержанием определяемых соединений предел обнаружения оказывается слишком высоким и в этом случае необходимо предварительное концентрирование. Современная тенденция в аналитической химии к объединению методов концентрирования с методами определения в единое целое в электроаналитике нашла свое отражение в создании инверсионных методов вольтамперометрии и потенциометрии. В данных методах определяемое соединение вначале электрохимически концентрируется на электроде и затем после изменения электродного потенциала растворяется, при этом регистрируется ток

растворения. Такой подход позволяет определять металлы, пестициды и другие вещества в предельно малой концентрации в объектах окружающей среды.

Развитие электрохимических методов анализа отражает также современную тенденцию к миниатюризации в приборостроении и к созданию сенсоров и сенсорных систем. В самом общем смысле под сенсором понимают селективные, миниатюрные измерительные устройства, с помощью которых можно измерять изменение какого-либо свойства. Различают химические, биохимические, механические оптические, термические, магнитные и другие сенсоры. Данную аналитическую область принято называть *сенсорикой*. Задача химической и биохимической сенсорики — создание сенсоров для качественного и количественного определения атомов, молекул, ионов или определенных классов веществ в воздухе, воде, почве и других объектах. В пределе целью сенсорики является создание искусственных чувствительных элементов, подобных по своим возможностям органам чувств человека, например искусственного носа, глаза, органам, позволяющим различать вкус. Принцип действия активно разрабатываемых в настоящее время химических сенсоров часто базируется на электрохимических свойствах систем, более того в электрохимических методах анализа часто понятия "сенсор" и "детектор" используют как синонимы. К химическим сенсорам в соответствующем исполнении относятся и обычный стеклянный электрод для измерения pH и другие ионоселективные электроды или полевые транзисторы.

Первоначально под идеальным сенсором понимали такое устройство, которое обладало бы абсолютной селективностью, то есть позволяло бы определять заданное вещество в смеси с любыми другими веществами. Для химических и биохимических сенсоров это требование может быть сведено к использованию реакций с исключительной селективностью. Однако такие реакции, если они и есть, то очень редки. И действительно, селективность имеющихся сенсоров ограничена и для любого набора сенсоров характерно большее или меньшее перекрестное влияние свойств среды. В связи с этим правильнее говорить, например, не о ионоселективных, а о ионочувствительных электродах. В настоящее время в химической сенсорике наряду с поиском селективных реакций и систем в целом и соответственно с разработкой высокоселективных и высокочувствительных сенсоров сформировалось второе направление, в рамках которого решаются задачи селективности с помощью аппаратно-программного подхода.

Основой создания сенсоров для многокомпонентного анализа является использование программ распознавания образов. В этом случае, как это не парадоксально, необходимы сенсоры с ограниченной селективностью. И здесь перспективными представляются программы, основанные на идеях искусственного интеллекта,

искусственных нейронных сетей, то есть программ, моделирующих естественный интеллект.

Относительно небольшие размеры сенсоров позволяют создавать сенсорные наборы в небольшом объеме, например, на одном полупроводниковом кристалле можно разместить несколько чувствительных элементов. Такая возможность открывает новый подход к проблеме селективности аналитического определения, а именно, в случае интеллектуального программного обеспечения можно будет выделить аналитический сигнал определяемого соединения, используя набор неселективных сенсоров.

Создание сенсорных систем с искусственным интеллектом имеет принципиальное значение для развития аналитической химии. Во-первых, решение аналитической задачи — повышение селективности определения — достигается с помощью программных средств, за счет интеллектуализации технических средств. Во-вторых, ставится задача создания устройств, равных по своим возможностям органам человека. Уже сейчас имеются примеры разработки "электронного носа" и "электронного языка". Таким образом, развитие современной аналитической химии достигло уровня, когда стало возможным ставить и решать такие задачи, как оценка обобщенных показателей качества среды, продуктов питания и других объектов, жизненно важных для человека и его деятельности. Аналитическая химия становится частью новой, зарождающейся дисциплины — *квалиметрии.*

Особое место в современной аналитической химии занимают хроматографические методы анализа. Это одновременно методы разделения и определения. Выше неоднократно подчеркивалось, что цель аналитической химии — качественное и количественное определение состава вещества и что очень часто на пути достижения этой цели необходимо предварительно разделить близкие по свойствам вещества или повысить концентрацию определяемого соединения по сравнению с его концентрацией в анализируемом объекте.

Методы разделения веществ, как аналитические, так и технологические, основаны на разных скоростях диффузии в одной фазе или на распределении между двумя разными фазами. В методах, основанных на распределении вещества между двумя фазами, используются все возможные сочетания фаз: это дистилляция (фазы жидкость—пар), возгонка (твердое тело—газ), выщелачивание или избирательное растворение (твердое тело—жидкость) и жидкость—жидкостная экстракция (распределение между двумя жидкими фазами).

К физическим методам разделения можно отнести также ситовую или гель-хроматографию, основанную на распределении вещества между растворителем подвижной фазы и тем же самым растворителем, но находящимся в порах носителя. Другие же ме-

тоды, например экстракционные методы разделения металлов, предполагают предварительную химическую реакцию экстрагируемого соединения с экстрагентом. Из методов разделения, основанных на различной скорости диффузии в гомогенных фазах, наибольшее применение в аналитической химии получил электрофорез — метод разделения, основанный на различии скоростей движения заряженных частиц под действием разности электрических потенциалов.

Хроматографические методы разделения веществ основаны на многократном распределении хроматографируемого вещества между двумя фазами, одна из которых остается неподвижной. При этом распределение должно быть избирательным, то есть взаимодействие с одной из фаз должно быть специфичным, а с другой стороны, оно не должно быть ни слишком эффективным — в этом случае хроматографируемое соединение остается на старте, и ни слишком малым — тогда хроматографируемое соединение движется вместе с фронтом растворителя. Кроме того, эффективность взаимодействия не должна слишком различаться для всех компонентов смеси, в противном случае необходимо градиентное элюирование, что несколько усложняет процесс хроматографирования. Так или иначе, но хроматографическая организация разделения оказалась чрезвычайно удобной для приборного воплощения.

Хроматографический метод разделения представляет собой динамический процесс, и эффективность его определяется правильным выбором фаз и их состава и кинетикой процесса распределения, то есть гидродинамическими условиями проведения хроматографии. В настоящее время в хроматографии реализованы все возможные сочетания фаз, а хроматографические методы разделения широко используются в химической технологии, научных исследованиях и в аналитической химии.

Хроматография как метод анализа продолжает интенсивно развиваться. Главными узлами хроматографа являются хроматографическая колонка и детектор, и основные направления развития хроматографических методов анализа связаны с процессами разделения и поиском возможности использования в качестве детектирующих систем эффективных физических и физико-химических методов анализа.

Для развития современной жидкостной хроматографии революционизирующее значение имела разработка неподвижных фаз, представляющих собой поверхностно привитые сорбенты сферической формы. Наиболее распространены привитые сорбенты на поверхности силикагеля. Разработаны привитые сорбенты с различными функциональными группами, иногда довольно сложного строения. Надо сказать, что использование таких сорбентов в жидкостной хроматографии привело к значительному снижению ро-

ли, например, экстракционной или распределительной хроматографии с использованием экстрагентов на инертных носителях. Предварительное концентрирование следовых количеств различного типа органических соединений, полиароматических соединений, пестицидов, соединений биохимического происхождения в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией становится стандартным методом органического анализа. Для экстракции и хроматографии малоустойчивых органических соединений природного происхождения большое значение имеет экстракция и хроматография с использованием сжиженных газов, сверхкритическая флюидная хроматография.

Принципиальной особенностью аналитической химии является необходимость и возможность работать с малыми количествами и концентрациями. Переход к малым объемам и концентрациям, который был реализован в аналитической хроматографии путем использования колонок значительно меньшего диаметра по сравнению с обычными колонками, дал довольно неожиданный положительный эффект. В настоящее время вполне самостоятельными методами анализа стали капиллярная газовая и микромасштабная высокоэффективная жидкостная хроматография.

В капиллярной газовой хроматографии используются колонки диаметром 0,1—0,8 мм, диаметр обычной набивной колонки 4—6 мм. В качестве неподвижной фазы в капиллярных колонках может использоваться или поверхность стенок колонки, обычно кварцевой, или нанесенная на поверхность жидкость, при этом толщина слоя неподвижной жидкой фазы всего составляет 0,1—1,0 мкм. В открытых капиллярных колонках по сравнению с насадочными колонками большего диаметра значительно меньше сопротивление потока газа-носителя и лучше массообмен между неподвижной фазой и газом-носителем. Эффективность капиллярных колонок выше по сравнению с насадочными колонками обычного размера в 3—5 раз. Аналогично в микромасштабной высокоэффективной жидкостной хроматографии используются микро- и ультрамикроколонки с внутренним диаметром соответственно 0,45 и 0,15 мм. В обоих случаях переход к микроколонкам привел к резкому увеличению разделительной способности хроматографии.

Собственно измерение концентраций определяемого вещества в потоке газа или жидкости осуществляется хроматографическим детектором. На первом этапе своего развития в хроматографических методах анализа использовали сравнительно простые неспецифические детекторы, которые позволяли фиксировать изменение физических свойств потока газа или жидкости независимо от природы определяемого соединения. Широкое распространение получили газожидкостная хроматография с катарометром и пла-

менно-ионизационным детекторами и высокоэффективная жидкостная хроматография с фотометрическим детектором. Такие детекторы можно поместить непосредственно в поток подвижной фазы. Однако эти детекторы не удовлетворяют требованиям ни к объему измерительной ячейки микроколоночных хроматографических методов, ни к требованиям специфичности. Встала проблема объединения методов хроматографии, в том числе микроколоночной, и чувствительных и избирательных методов анализа, то есть прежде всего разработки промежуточного звена для стыковки хроматографа и детектора. В настоящее время эта проблема решена и стали доступными хромато-масс-спектрографы как газовые, так и жидкостные. Разработаны также хроматографические методы, сопряженные с индуктивно-связанной плазмой и инфракрасным спектрометром.

Современная хроматография позволяет использовать практически все методы разделения газовых и жидких смесей с последующим использованием большинства физических и физико-химических методов анализа в качестве детектирующих систем. Такие приборы требуют компьютерной поддержки, более того, иногда без компьютерной обработки результатов анализа в реальном режиме времени прибор не может эксплуатироваться. Например, в жидкостной хроматографии в настоящее время используют диодно-матричные детекторы, которые позволяют регистрировать спектр элюата во всем диапазоне спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной области. В хромато-масс-спектрометрическом анализе сложных смесей объем информации, получаемой в единицу времени, настолько велик, что компьютерная обработка ее становится необходимой.

Хроматографические методы анализа используются прежде всего для анализа сложных объектов. Эта задача приобретает все большее практическое значение в связи с необходимостью аналитического контроля объектов окружающей среды. Определение общей концентрации металлов и неметаллов не позволяет адекватно оценивать влияние этих элементов на окружающую среду. Эта задача может быть решена с помощью хроматографических методов, позволяющих осуществлять раздельное определение компонентов в сложных смесях. Определение состава металлоорганических соединений также представляет интерес для анализа, например нефти, что требуется для выбора метода переработки сырой нефти.

Создание полностью или частично автоматизированных химических предприятий, тенденция к увеличению доли таких предприятий в общем объеме производства сформулировали новые требования к аналитической химии. Технологический процесс становится все более сложным и для повышения его эффективности необходим детальный контроль состава технологических

потоков. Уже не представляется возможным контролировать производство из лаборатории, необходимо перенести аналитическую химию из лаборатории непосредственно в цех.

Соответственно должен быть существенно изменен и сам процесс анализа. Под химическим анализом обычно понимали последовательность процедур отбора пробы, транспортировки ее в лабораторию, подготовки пробы к анализу, собственно анализ, обработку данных и передачу информации в цех, на основе которой принималось то или иное решение. Для аналитической лаборатории конечным продуктом ее работы является результат анализа. Выводы из результатов анализа делает потребитель информации, образно говоря в другой комнате, на другом этаже. Датчик состава должен выполнять все процедуры автоматически и без участия оператора. Датчик состава должен выдерживать условия химического промышленного предприятия, например, должен быть достаточно коррозионно устойчивым или механически прочным в случае вибрации, т. е. датчик анализа должен быть таким оборудованием, которое может быть размещено в цехе. В то же время он может представлять собой специализированное устройство с ограниченными по сравнению с лабораторными автоанализаторами возможностями. Значительно более важным становится требование к надежной, устойчивой и безотказной работе прибора.

На современных производствах датчик состава — это часть информационно-измерительной системы (ИИС) автоматической системы управления производством. При такой организации аналитического контроля результат анализа оценивает лишь отклонение контролируемого динамического процесса от оптимального режима, решение в этом случае принимает ИИС.

В триаде "принцип метода—прибор—объект анализа" первая роль принадлежит объекту и именно особенности объекта анализа, его значение определяют развитие аналитической химии. Аналитическая химия в своем развитии прошла этапы от мокрых химических методов анализа к инструментализации и от инструментализации к интеллектуализации методов. Сегодня общая схема современного аналитического прибора содержит блоки подготовки пробы к анализу, абсолютного или относительного концентрирования, поиска количественной зависимости свойства определяемого вещества (интенсивности аналитического сигнала) от его концентрации, компьютер и программное обеспечение для управления работой прибора, декодирования аналитического сигнала и блок, обеспечивающий выдачу результатов анализа потребителю или информационно-измерительной системе в удобном для использования виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1992.
2. *Рамендик Г. И.* Элементный масс-спектрометрический анализ твердых тел. Физические основы и аналитические характеристики. М.: Химия, 1993.
3. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. М.: Мир, 1979.
4. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. Л., 1971.
5. Спектральный анализ чистых веществ. 2-е изд. / Под ред. Х. И. Зильберштейна. СПб., 1994.
6. *Lobinski R., Marchenko Z.* Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids. Amsterdam. Elsevier, 1996.
7. *Апенова С. Э.* История и методология создания и развития химического анализа. Дисс. канд. наук. М.: ИИЕТ им. С. И. Вавилова, 1992.
8. Лазерная аналитическая спектроскопия / Под ред. В. С. Летохова. М., 1986.
9. Руководство по аналитической химии / Под ред. Ю. А. Клячко. М.: Мир, 1975.
10. *Данцер К., Тан Э., Мольх Д.* Аналитика. Систематический обзор / Под ред. Ю. А. Клячко. М.: Химия, 1981.
11. *Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982.
12. *Павлова А. А.* Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983.
13. *Кузнецов Р. А.* Активационный анализ. Изд. 2-е. М.: Атомиздат, 1982.
14. *Баркер Ф.* Компьютеры в аналитической химии. М.: Мир, 1987.
15. Искусственный интеллект: применение в химии / Под ред. Т. Пирса, Б. Хони. М., 1988.
16. Philips Analytical. Master of the elements. Sequential X-ray Spectrometer system. PW 2400. The Netherlands.
17. *Формен Дж., Стокуэл П.* Автоматический химический анализ. М.: Мир, 1978.
18. *Кораблев И. В., Аманназаров А.* Автоматические приборы контроля качества химической продукции. М.: Химия, 1992.
19. *Шпигун Л. К., Золотев Ю. А.* Проточно-инжекционный анализ. М.: Знание, 1990.
20. *Gopel W.* Sensoren und chemische Analytic. In: Unterersuchungsmethoden in der Chemie / W. Naumer and W. Heller (Eds.). 3. Aufl. Stuttgart, Thieme.
21. *Weimar U., Valhlnger S., Schlerbaum K. D., Gopel W.* Multlcomponent Analysis In Chemical Sensing. In: Chemical Sensor Technology. 1991, Vol. 3, P. 31.
22. *Schwelzer-Berberlch M., Goppert J., Hiermann A.* e. a. // Sensors and Actuators B, 1995. Vol. 26—27, P. 232.
23. *Власов Ю. Г., Легин А. В., Рудницкая А. М.* и др. Мультисенсорная система с использованием массива химических сенсоров и искусственных нейронных сетей ("электронный язык") для количественного анализа многокомпонентных водных растворов // Журн. прикл. химии, 1996. Т. 69. Вып. С. 958.
24. Квалиметрия. Оптимизация качества. Сложные продукты и процессы / Э. В. Калинина, А. Г. Лаписа, В. В. Челяков и др. М.: Химия, 1989.
25. *Айвазов Б. В.* Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983.
26. *Гольберг К. А., Вигдергауз М. С.* Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990.
27. *Гиошон Ж., Кийемен К.* Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2 частях. Ч. I. М.: Мир, 1991. Ч. II. М.: Мир, 1991.

28. *Энгельгард Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях / Под ред. К. В. Чмутова. М.: Мир, 1980.
29. Жидкостная колоночная хроматография. В 3 томах / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978.
30. Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1973.
31. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский, В. В. Бражников, С. А. Иодков, И. Ю. Зельвенский, Э. С. Ганкина, В. Д. Шатц. М.: Химия, 1993.
32. *Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю.* Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 1996. Т. 40. С. 65.
33. Экстракционная хроматография. / Ред. Т. Браун, Г. Героини. М.: Мир, 1978.
34. *Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография / Под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1984.
35. *Долгоносов А. М., Сенявин М. М., Волощик М. Н.* Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1992.
36. Сверхкритическая флюидная хроматография / Под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1991.
37. *Березкин В. Г.* Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Знание, 1987.
38. *Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Мальцев В. Г.* Капиллярная жидкостная хроматография. Л.: Наука, 1987.
39. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию: Перевод с англ. / Под ред. Д. Исии. М.: Мир, 1991.
40. *Карасек Ф., Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию. М.: Мир, 1993.
41. *Прохоров В. А.* Основы автоматического аналитического контроля химических производств. М.: Химия, 1984.
42. *Гуревич А. Л., Русинов Л. А., Сягаев Н. А.* Автоматический хроматографический анализ. Л.: Химия, 1980.

ГЛАВА 2

СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Физические и физико-химические методы анализа имеют в значительной степени общие с химическими методами виды погрешностей измерений, поскольку все методики количественного анализа включают такие однотипные операции, как взвешивание, измерение объема или массы, разделение компонентов смесей, концентрирование определяемого вещества и т. д. Вместе с тем физическим и физико-химическим методам анализа присущи и собственные виды случайных и систематических погрешностей, которые определяются, с одной стороны, разнообразием природы аналитических сигналов, а с другой — широким применением измерительной аппаратуры. Измерительная аппаратура является источником дополнительных, инструментальных погрешностей аналитических определений.

Химический анализ в широком смысле этого понятия, включающий и физико-химические методы, является составной частью метрологии — науки об измерениях. В отличие от измерения массы вещества, длины, времени, силы тока и т. д. его целью является измерение числа (количества) химических частиц различного рода (атомы, ионы, радикалы, молекулы). Особенность химического анализа по сравнению с другими видами измерений — необходимость предварительной идентификации этих частиц — *качественный анализ* и только затем измерение их количества — *количественный анализ*. Цели, с которыми проводится качественный и количественный анализ веществ или их смесей, разнообразны. Различают *атомный*, или *элементный*, *анализ*, *молекулярный анализ*, *функциональный анализ*, т. е. определение функциональных групп в химическом соединении, *фазовый* (вещественный) *анализ*, если устанавливается состав соединений, разделенных в смеси фазовыми границами, *валовый анализ*, когда в случае сложных смесей веществ (горные породы, цемент) состав пробы выражают в виде условно выбранных соединений, например оксидов. Иногда к задачам аналитической химии относят исследование и установление строения химических соединений.

Для минимизации погрешности результатов количественных определений физическими и физико-химическими методами применяют способы проведения анализа, основанные на сравнении аналитических сигналов исследуемого вещества с аналитическими сигналами стандартных образцов (эталонов), содержащих точно известные концентрации определяемого вещества, при этом все аналитические сигналы должны быть получены при идентич-

ных и строго контролируемых условиях. Основными способами сравнения являются метод градуировочного графика и метод добавок, для которых разработаны многочисленные модификации применительно к конкретным методам анализа.

2.1. Относительность методов анализа. Стандартные образцы

Как и все метрологические измерения, химический анализ является относительным, то есть требует использования стандартных образцов, или эталонов. Например, в гравиметрическом методе ими являются эталоны массы — разновесы аналитических весов, в объемном — эталоны объема — мерная посуда. В физических и физико-химических методах анализа для оценки результатов измерений требуется знание зависимостей "аналитический сигнал—содержание (количество) определяемого компонента в пробе", которые строят с использованием стандартных образцов.

Поэтому здесь возникает специфическая задача эталонирования самих объектов анализа — задача ответственная и довольно сложная вследствие многообразия их химического состава и физико-химических свойств. Для получения правильного результата анализа по методу градуировочного графика эталоны должны быть идентичны пробе не только по химическому составу, но и по физико-химическим свойствам. Только в этом случае можно быть уверенным в отсутствии неучтенных систематических погрешностей. Главными причинами систематических погрешностей являются матричный эффект — несовпадение химического состава по основным компонентам проб и эталонов, влияние "третьих элементов", то есть других, не определенных компонентов в пробе, отсутствующих в эталонах, и различия в физико-химических свойствах. Если эталоны, идентичные пробам, отсутствуют, то избежать систематических погрешностей или свести их к минимуму можно с помощью метода добавок. Требования к идентичности физико-химических свойств эталонов и проб зависят от метода анализа. Так, в методе фотометрии пламени жесткие требования предъявляются к вязкости и поверхностному натяжению распыляемых растворов, а в рентгенофлуоресцентном методе важен гранулометрический состав твердых образцов.

Стандартный образец (*эталон*) — специально приготовленное вещество, предназначенное для обеспечения правильности химического анализа. Химический состав и физико-химические свойства стандартного образца официально аттестованы, и данные о содержании компонентов и области его применения указаны в аттестате. Если стандартный образец не имеет официального статуса, то он называется *веществом сравнения*. Обычно точно аттестовано содержание только одного или нескольких компонентов

стандартного образца, реже приводятся данные о его физико-химических свойствах. Стандартные образцы, изготовленные централизованно международными и национальными службами, аттестуются по наиболее высокому классу точности. Более низкий класс точности имеют стандартные образцы предприятий или аналитических лабораторий. Часто в качестве эталонов используют химически чистые вещества — *"стандартные вещества"*. Стандартные вещества должны соответствовать определенной формуле и содержать не более 0,05 % примесей.

Ввиду большого разнообразия состава объектов анализа природного и промышленного происхождения, а также с учетом разнообразия и сложности решаемых задач выпускается большое число стандартных образцов, предназначаемых для различных отраслей промышленности и исследовательских лабораторий. Это стандартные образцы руд, горных пород, почв, пищевых продуктов, фармакологических и медицинских препаратов, топлива, продуктов и полупродуктов химических и металлургических производств. Стандартные образцы, изготовленные из природных и технологических веществ, аттестуются на основе данных всестороннего химико-аналитического и метрологического контроля в нескольких лабораториях с использованием наиболее точных методов анализа, прецизионных приборов и лучших реактивов. После усреднения и обработки результатов в метрологическом центре образец заносится в реестр ГОСТа и получает паспорт-аттестат, в котором указаны содержание компонентов и погрешности.

Число типов стандартных образцов, имеющих официальный статус на международном и национальном уровнях, ограничено и не обеспечивает решения всех практических задач. Острый дефицит эталонов ощущается в таких отраслях, как основной органический синтез, производство красителей, пластмасс, синтетических смол и полимеров, каучуков и резины, композиционных материалов на различной основе. Крайне необходимы эталоны для целей мониторинга за состоянием окружающей среды: атмосферы, гидросферы и почв. Изготовление стандартных образцов, особенно сходных по составу и свойствам (горные породы, сплавы, особо чистые вещества и др.), является научной и технологической проблемой.

2.2. Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика, применяемый в большинстве физико-химических методов анализа, заключается в определении интенсивности аналитического сигнала (I) определяемого компонента пробы с последующим нахождением концентрации (количества) этого компонента (C) по заранее построенной по эталонам зависимости (градуировочному графику) аналитическо-

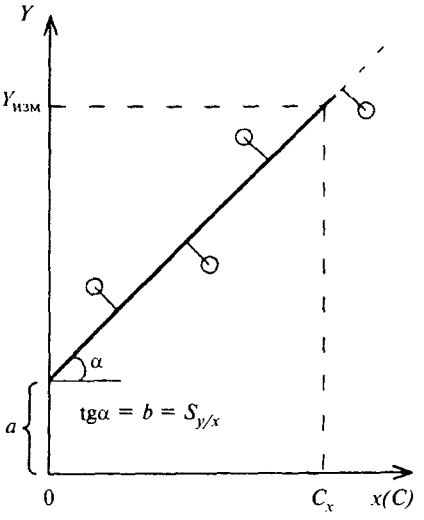


Рис. 2.1. Градуировочный график. Построение субъективным способом

го сигнала от концентрации. Функциональная зависимость, графически выраженная прямой, является наиболее приемлемой в аналитической практике с точки зрения минимизации погрешности определений и числа используемых для градуировки стандартных образцов. Так, если градуировочный график описывается уравнением вида $I = bC$ (метод фотометрии пламени), прямая выходит из начала координат и может быть построена по одному эталону, если выполняется аналитическое уравнение $I = a + bC$, необходимо как минимум два эталона. Реально в целях уменьшения погрешности градуировки используют от трех до пяти эталонов. В случае более сложных функциональных зависимостей между аналитическим сигналом и концентрацией можно получить уравнение прямой путем логарифмирования аналитической функции (атомно-эмиссионная спектроскопия, молекулярная спектрофотометрия, потенциометрия). Кроме того, перевод функций в логарифмические координаты позволяет ослабить влияние побочных процессов на искажение прямолинейной зависимости аналитического сигнала от концентрации: в логарифмических координатах прямая охватывает значительно больший интервал концентраций, чем в обычных координатах.

Теоретически в методе градуировочного графика должна соблюдаться полная идентичность проб и стандартных образцов. Однако это требование трудно выполнимо практически, поскольку подразумевает априорное знание состава проб. Реально более достижима максимальная близость состава проб и эталонов, а широкий набор стандартных образцов разнообразного состава — одно из условий успешной работы при выполнении анализов по этому методу.

В уравнении прямой $Y = S_{y/x}X$ (рис. 2.1), величина $S_{y/x}$ характеризует наклон прямой ($S_{y/x} = b$) и называется коэффициентом инструментальной чувствительности. Если d_y — абсолютная погрешность измерения аналитического сигнала, то погрешность измерения концентрации определяется соотношением $d_x = d_y/S_{y/x}$. Чем больше $S_{y/x}$, тем больше наклон графика и тем меньше по-

грешность определения концентрации d_x при данной величине погрешности измерения аналитического сигнала. Это положение справедливо, если абсолютная погрешность измерения аналитического сигнала постоянна внутри диапазона его измерений, что соблюдается для большинства аналитических методов. Однако в области градуировочного графика, близкой к пределу обнаружения, абсолютная погрешность измерения аналитического сигнала возрастает. Коэффициент инструментальной чувствительности в линейной области остается постоянным, а относительная погрешность измерения аналитического сигнала пропорционально уменьшается с ростом концентрации. Для ряда методов анализа относительная погрешность измерения аналитического сигнала зависит от его величины более сложно. Так, в методах, где аналитическим сигналом является поглощение (A) — спектрофотометрия, атомная абсорбция — минимальная относительная погрешность соответствует $A = 0{,}43$ и увеличивается как при уменьшении, так и при увеличении поглощения. Интервал поглощений, используемый практически и отвечающий удвоенной минимальной относительной погрешности, равен 0,3—1,2. При $A = \varepsilon l C$ (где ε — молярный коэффициент поглощения, l — длина поглощающего слоя) можно увеличить коэффициент инструментальной чувствительности $S_{y/x} = \partial A/\partial C = \varepsilon l$ и, следовательно, повысить точность измерений, не только переходя к фотометрической форме определяемого компонента с большей величиной молярного коэффициента поглощения, но и увеличивая длину поглощающего слоя. Однако эти меры оправданы только для интервала поглощений 0,15—2,0 в спектрофотометрии и 0,3—0,7 в фотометрии.

Суммарная среднеквадратичная случайная погрешность результатов анализа σ_x при использовании метода градуировочного графика в соответствии с законом распространения ошибок определяется следующим выражением:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{b^2}\left[\frac{\sigma_y^2}{m_\text{E}} + \frac{\sigma_y^2}{n_\text{A}} + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 (\bar{Y}_\text{A} - \bar{Y}_\text{M})^2\right]}$$

где σ_y — погрешность, обусловленная самим методом определения; m_E — число эталонов; n_A — число параллельных определений; σ_b — средняя квадратичная ошибка инструментальной чувствительности метода b; $\bar{Y}_\text{A}$ — средний результат определения; $\bar{Y}_\text{M}$ — середина интервала измерений. Таким образом, суммарная погрешность зависит от ошибок самого определения, калибровки и величины инструментальной чувствительности b, а также от числа используемых для построения градуировочного графика эталонов, числа параллельных измерений и от близости результа-

та анализа к середине интервала определяемых концентраций и от самой величины b. Суммарная погрешность стремится к минимальной, если σ_y мала, а величина b велика. Она уменьшается при увеличении числа эталонов и количества параллельных определений.

Построение градуировочного графика может быть выполнено двумя способами: субъективным и по методу наименьших квадратов. При субъективном построении градуировочного графика (см. рис. 2.1) число точек выше и ниже прямой, а также суммы длин перпендикуляров, опущенных от них на прямую, должны быть равны. При построении графика про методу наименьших квадратов рассчитывают коэффициенты a и b уравнения прямой $Y = a + bX$, а следовательно, и линию регрессии таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений точек от прямой Q была бы минимальной:

$$Q = \Sigma[Y - (a + bX)]^2$$

При выводе расчетных выражений последовательно находят частные производные этой зависимости относительно a и b. Минимум функции отвечает равенству частных производных нулю:

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = -2\Sigma[Y - (a + bX)] = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -2\Sigma X[Y - (a + bX)] = 0$$

Отсюда

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

где n — число точек; x_i и y_i — координаты точек; a — свободный член; b — коэффициент регрессии.

Если аналитическая зависимость имеет вид $Y = bX$, то расчет упрощается:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}$$

При расчете коэффициентов прямой по методу наименьших квадратов считают, что погрешности величин Y носят случайный характер и распределены по нормальному закону, а погрешности при определении концентраций в стандартных образцах незначимы. Зная коэффициенты регрессии и исходя из концентраций X_i, рассчитывают соответствующие значения Y_i и строят градуировочный график. Для удобства расчета исходные данные и промежуточные величины в методе наименьших квадратов записывают в форме таблицы:

Номер эталона	X_i	X_i^2	Y_i	X_iY_i
1				
2				
.				
.				
.				
n				
Σ	X_i	X_i^2	Y_i	X_iY_i

Одной из разновидностей метода градуировочного графика, соответствующего прямой, выходящей из начала координат, является метод стандартов. В этом случае измеряют аналитические сигналы для одного стандартного образца и пробы. Полученные аналитические сигналы можно записать следующим образом: $Y_{ст} = bC_{ст}$; $Y_X = bC_X$. Делением первого выражения на второе получаем пропорцию $Y_{ст}/Y_X = C_{ст}/C_X$ и из нее расчетное выражение:

$$C_X = C_{ст}\frac{Y_X}{Y_{ст}}$$

Если стандартные образцы, адекватные пробам, отсутствуют, то использование имеющихся эталонов и тем более растворов чистых веществ может привести к систематическим погрешностям. Возможное наличие систематической погрешности (проверка правильности методики анализа) можно выявить путем сравнения реального и "идеального" градуировочного графиков (рис. 2.2). "Идеальный" градуировочный график строится для водного раствора соли определяемого элемента или для химически чистого вещества. Он описывается выражением: $Y = \operatorname{tg}\alpha \cdot X$ или $Y = S_{y/x} \cdot X$; реальному графику соответствует выражение $Y = d + \operatorname{tg}\alpha_1 \cdot X$ или $Y = d + S'_{y/x} \cdot X$, где $S_{y/x}$ и $S'_{y/x}$ — коэффициенты инструменталь-

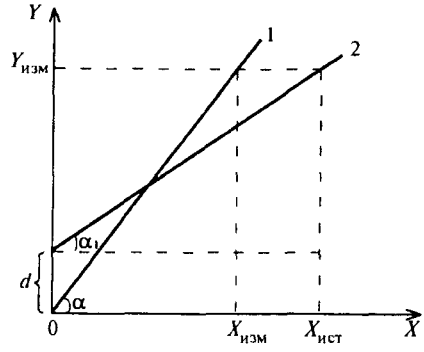


Рис. 2.2. Перенормировка градуировочного графика.

1 — идеальный график; *2* — реальный график

ной чувствительности "идеального" и реального графиков, характеризующие их наклон к оси абсцисс. Нахождение математического выражения для реального графика эквивалентно перенормировке "идеального" графика и заключается в определении для него свободного члена и коэффициента инструментальной чувствительности. Для аналитического сигнала Y пробы можно записать $d + S'_{y/x} \cdot X_{ист} = S_{y/x} \cdot X_{изм}$, где $X_{ист}$ — истинное значение концентрации определяемого компонента пробы, а $X_{изм}$ — ее значение, найденное по "идеальному" графику. Тогда

$$X_{изм} = \frac{d}{S_{y/x}} + \frac{S'_{y/x}}{S_{y/x}} \cdot X_{ист}$$

$$X_{изм} = a + bX_{ист}$$

а величины $a = d/S_{y/x}$ и $b = S'_{y/x}/S_{y/x}$ являются параметрами перенормировки.

С другой стороны, можно считать, что параметр a и параметр b являются систематическими погрешностями (a — постоянная, аддитивная; b — линейно изменяющаяся, мультипликативная), возникающими вследствие несоответствия между эталонами и пробами при определении компонента в пробе, по "идеальному" графику. Для нахождения параметров a и b статистической обработке подвергается несколько серий результатов параллельных определений проб, полученных с помощью "идеального" графика. Для выявления постоянной погрешности a получают выборку из n_1 параллельных измерений и находят ее среднее арифметическое $\bar{X}_{1,\,изм}$, затем в идентичных условиях получают вторую выборку из n_2 параллельных измерений для проб удвоенной величины и определяют $\bar{X}_{2,\,изм}$. Постоянную a рассчитывают, исходя из выражений:

$$\bar{X}_{1,\,изм} = a + bX_{ист}$$

$$\bar{X}_{2,\,изм} = a + 2bX_{ист}$$

Отсюда $a = 2\bar{X}_{1,\,изм} - \bar{X}_{2,\,изм}$.

Для оценки погрешности b получают третью выборку, для которой в пробы введена добавка C определяемого компонента в той же химической форме, в которой он находится в пробе, и находят $\bar{X}_{3,\text{изм}}$. Сравнивают $\bar{X}_{3,\text{изм}}$ и $\bar{X}_{1,\text{изм}}$.

$$\bar{X}_{1,\text{изм}} = a + bX_{\text{ист}}$$

$$\bar{X}_{3,\text{изм}} = a + b(X_{\text{ист}} + C), \text{ отсюда}$$

$$b = (\bar{X}_{3,\text{изм}} - \bar{X}_{1,\text{изм}})/C$$

Так как величины a и b определены на фоне случайных погрешностей метода, то их оценка носит статистический характер и проводится путем расчета отношения величин $\bar{a}$ и $\bar{b}$ к величинам их стандартных отклонений S_a и S_b на фоне объема экспериментально полученной выборки, то есть путем расчета t_a и t_b:

$$t_a = |\bar{a}| \cdot \frac{\sqrt{n}}{S_a};\ t_b = |\bar{b} - 1| \cdot \frac{\sqrt{n}}{S_b}$$

Предварительно оценивают однородность выборок X_1, X_2 и X_3 по F-критерию. Необходимо отметить, что неоднородность сравниваемых выборок маловероятна, так как вряд ли воспроизводимость результатов будет отличаться при их двукратном различии. Для проверки статистической значимости постоянной систематической погрешности a экспериментально полученную величину t_a сравнивают с табличной величиной $t_{(P,f)}$, где $P = 0{,}95$ ($\beta = 0{,}05$), $f_{1,2} = n_1 + n_2 - 2$. Если $t_a > t_{(P,f)}$, то постоянная систематическая погрешность a присутствует. Для расчета среднего арифметического значения $\bar{a}$ из двух исходных выборок получают выборку из значений a_i, где $a_i = 2X_{1,i} - X_{2,i}$.

Для получения стандартного отклонения S_a выборку, состоящую из величин a_i, обрабатывают как обычно. Аналогично проводится проверка наличия линейно изменяющейся систематической погрешности b: если $t_b > t_{(P,f)}$, то она присутствует. Вероятность обнаружения систематических погрешностей тем выше, чем больше объем выборки при $n \leqslant 30$, чем меньше величина случайной погрешности и чем меньше доверительная вероятность табличных коэффициентов Стьюдента t_a и t_b.

Принято считать, что случайная погрешность приблизительно постоянна при разных n и что $P = 0{,}95$, поэтому для обнаружения небольших по величине систематических погрешностей экспериментатору остается лишь увеличивать число параллельных определений.

Результаты статистической оценки постоянной систематической погрешности a могут быть записаны в виде таблицы:

№	X_1	X_2	$a_i = 2X_{1,i} - X_{2,i}$	$\bar{a}$	$S_a = \sqrt{\frac{\sum(a_i - \bar{a})^2}{n_1 + n_2 - 2}}$	$t_a = \frac{\lvert\bar{a}\rvert \cdot \sqrt{n}}{S_a}$

Аналогично при оценке пропорциональной погрешности b оформляют таблицу:

№	X_1	X_2	$b_i = (X_{3,i} - X_{1,i})/C$	$\bar{b}$	$S_b = \sqrt{\frac{\sum(b_i - \bar{b})^2}{n_1 + n_2 - 2}}$	$t_b = \frac{\lvert b - 1\rvert \cdot \sqrt{n}}{S_b}$

Такой способ оценки систематических погрешностей является более корректным, чем обычно используемый аналитиками, когда проводятся многократный анализ стандартного образца и последующее сравнение найденного содержания $\bar{X}$ с паспортным содержанием определяемого компонента $X_{ст}$ и когда $\Delta X_{сист} = \bar{X} - X_{ст}$. Если постоянная a и пропорциональная b абсолютные погрешности имеют разные знаки, то в этом случае при некоторой концентрации они могут компенсироваться и может быть сделан вывод об отсутствии систематической погрешности при использовании данной методики анализа, что, однако, неверно. Исключить возможность неверного вывода при таком подходе можно, проводя оценку выборок с различными $\bar{X}$ для определяемого компонента.

Исходя из найденных величин перенормировки a и b, можно рассчитать коэффициенты реальной градуировочной зависимости: $d = a \cdot S_{y/x}$ и $S'_{y/x} = b \cdot S_{y/x}$ или же непосредственно рассчитать истинное значение $X_{ист}$ по выражению:

$$X_{ист} = (\bar{X} - a)/b$$

Обычно градуировочный график строят непосредственно перед измерениями, однако в аналитических лабораториях при выполнении серийных анализов часто используют постоянный, заранее полученный градуировочный график. При этом появляется необходимость проверки правильности результатов анализа во времени. Один из видов такого контроля стабильности градуировочной зависимости заключается в проверке постоянства положения графической кривой в плоскости координат. Для этого одновременно с анализом проб измеряют аналитические сигналы трех стандартных образцов, проводя для каждого образца по два-

три параллельных измерения, соответствующих началу, середине и конечному значению концентраций на градуировочном графике. Второй способ контроля — анализ части пробы с помощью принципиально иного, более точного метода в лаборатории, где этот метод хорошо отработан (арбитражный анализ). Градуировочный график считается "правильным", если расхождение в средних результатах, полученных при двух-трехкратном анализе стандартного образца, с его аттестованными данными не превышает половины допустимых расхождений, установленных для такого же числа параллельных определений в пробах. Вместо стандартных образцов для их экономии часто используют "шифрованные" пробы — ранее проанализированные вещества, которые анализируют затем под другим номером, или индикаторы, то есть вещества, имитирующие пробы, имеющие ту же однородность и композицию, но не аттестованные прецизионно. Частота контроля зависит от величины серии проб. Так, для серии из 100 проб выполняют один контрольный анализ на каждые 15 проб.

2.3. Метод добавок

Метод добавок также широко применяется в аналитической практике наряду с методами градуировочного графика. Он полезен в тех случаях, когда состав пробы неизвестен или о нем имеется недостаточно данных, а также когда отсутствуют адекватные стандартные образцы. Метод добавок позволяет в значительной степени устранить систематические погрешности, когда существует несоответствие между составом эталонов и проб. Однако, поскольку в каждом методе анализа источники систематических погрешностей имеют свою специфику, то это отражается на характере выполнения метода добавок в каждом отдельном случае и приводит к появлению различных его вариантов. С точки зрения длительности выполнения анализа и его экономичности метод добавок целесообразно применять при единичных определениях.

Метод добавок основан на введении в серию одинаковых по массе или объему проб анализируемого вещества точно известных количеств определяемого компонента в той же химической форме, в которой он присутствует в анализируемом веществе, причем в первую пробу серии добавка не вводится. Число проб с добавками переменных количеств определяемого компонента может варьировать в широких пределах. Чаще всего используют варианты с одной добавкой (серия из двух проб) или с двумя добавками (серия из трех проб), но известен и метод множественных добавок. Также принято, что количество (концентрация) определяемого компонента в последующей по порядку пробе серии должна быть примерно в два раза больше по сравнению с предыдущей.

При анализе растворов на практике метод добавок выполняют следующим образом:

1) во все мерные колбы, взятые для приготовления серии растворов, с помощью пипетки переносят по одинаковому точному объему (аликвоте) анализируемого раствора (V_a);

2) оставив первую мерную колбу без изменения, во вторую вносят такую аликвоту стандартного раствора определяемого компонента, чтобы аналитический сигнал второй пробы серии примерно удваивался по сравнению с аналитическим сигналом первой пробы;

3) в третью мерную колбу вводят объем стандартного раствора в два раза больший, чем во вторую и т. д.;

4) объемы растворов во всех мерных колбах доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают ($V_{пр}$).

Использование метода добавок для устранения систематических погрешностей возможно в случае прямолинейной функциональной зависимости "сигнал—концентрация". Если в методе добавок прямолинейная зависимость сохраняется, то это является доказательством правильности полученных результатов и отсутствия влияний, приводящих к систематическим погрешностям, так как мешающие компоненты анализируемого вещества присутствуют во всех пробах серии. Однако, поскольку в серии приготовленных проб имеет место постепенное разбавление анализируемого вещества и соотношение концентраций определяемого и мешающих компонентов меняется, возможно искривление градуировочного графика. В ряде случаев график может быть выпрямлен при переходе к логарифмическим координатам.

Запишем уравнение градуировочной прямой, выходящей из начала координат.

Для пробы без добавки

$$I_X = bC_X$$

и для пробы с одной добавкой

$$I_{X+доб} = b(C_X + C_{доб})$$

Отсюда получим расчетное выражение:

$$C_X = \frac{I_X \cdot C_{доб}}{I_{X+доб} - I_X}$$

где C_X — концентрация определяемого компонента в исходной пробе, внесенная с анализируемым веществом; $C_{доб}$ — концентрация определяемого компонента во второй пробе, внесенная с добавкой; I_X — аналитический сигнал пробы без добавки; $I_{X+доб}$ — аналитический сигнал пробы с одной добавкой.

Для метода с двумя добавками, если вторая добавка в два раза больше первой, имеем:

$$C_X = \frac{C_1 \cdot (I_{X+2доб} - I_{X+доб})}{I_{X+доб} - I_X} \cdot \frac{I_X}{I_{X+доб} - I_X}$$

Концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе C_a определяют по формуле:

$$C_a = C_X \frac{V_{пр}}{V_a}$$

где $V_{пр}$ — объем раствора пробы; V_a — объем аликвоты анализируемого раствора, взятый для приготовления каждой пробы серии.

Неизвестную концентрацию определяемого компонента в пробе C_X можно установить также графическим путем (рис. 2.3). Для этого строят график зависимости аналитического сигнала от концентрации добавки ($C_{доб}$) и продолжают прямую до пересечения с осью абсцисс в области ее отрицательных значений.

Погрешность метода с одной добавкой может быть выражена формулой:

$$\left(\frac{\sigma_{c_X}}{C_X}\right)^2 = 2\left(\frac{\sigma_y}{Y}\right)^2 \left(1 + \frac{C_X}{C_{доб}}\right)^2 (1 - r)$$

где r — коэффициент корреляции.

Случайную погрешность можно уменьшить при $r \to +1$, то есть при строгой парной корреляции Y_1 и Y_2 и при возможно большей величине добавки ($C_{доб}/C_X \gg 1$). Большие отношения $C_{доб}/C_X$ могут быть достигнуты в серии с несколькими добавками, однако на практике они ограничены интервалом, в котором реализуется прямолинейная зависимость. Если $C_{доб}/C_X = 2$, то метод с одной добавкой равноценен по точности методу градуировочного графика, при построении которого использован один эталон при $r \geqslant 0{,}78$. При большем числе добавок он становится точнее.

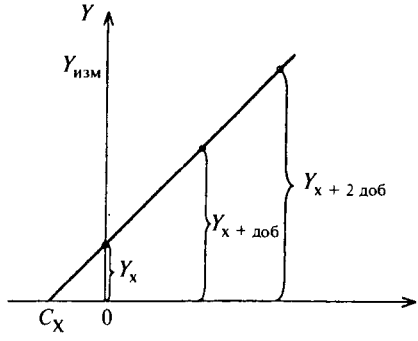


Рис. 2.3. Графический вариант метода добавок

Говоря о метрологических характеристиках аналитических приборов, еще раз укажем, что они сильно зависят от уровня развития измерительной и вычислительной техники. В настоящее время основная тенденция развития аналитической химии проявляется в росте технической оснащенности, автоматизации и компьютеризации аналитических определений. Выдача современными автоматическими и полуавтоматическими приборами результатов анализа отличается высокой скоростью и сочетается с одновременной компьютерной обработкой результатов анализа статистическими методами, с коррекцией градуировочных зависимостей, с оптимизацией метрологических и аналитических характеристик, связанных с генерированием, кодированием, декодированием, интерпретацией и измерением аналитических сигналов. Аналитическая химия постепенно трансформируется в науку об измерении химических частиц, раздел метрологии — *хемометрику*. Вместе с тем системный подход к решению главных аналитических задач (селективность, точность, предел обнаружения) глубоко специфичен для каждого метода анализа и требует понимания существа процессов, протекающих в каждом отдельном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа. / Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1992. С. 83—107.
2. *Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984, 168 с.
3. Руководства по аналитической химии. Пер. с нем. / Под ред. Ю. А. Клячко. М.: Мир, 1975. 462 с.
4. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. 267 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектральные методы анализа основаны на использовании явления испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами определяемого вещества или явлений, возникающих при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением — чаще всего поглощения излучения.

Излучение или поглощение квантов электромагнитных колебаний анализируемым веществом можно рассматривать как процесс возникновения характеристических сигналов, наблюдаемых в виде спектров испускания или спектров поглощения, соответственно, несущих информацию о его качественном и количественном составе. Частота (длина волны) излучения или поглощения определяется составом вещества. Интенсивность аналитического сигнала пропорциональна количеству частиц, вызвавших его появление, т. е. количеству (концентрации) определяемого вещества в пробе.

Спектральные методы предоставляют широкие возможности для получения аналитических сигналов в различных областях спектра электромагнитного излучения — это γ-лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое (УФ), видимое и инфракрасное (ИК) излучение, а также микроволновая и радиоволновая области спектра. Энергия квантов перечисленных видов излучения охватывает очень широкий диапазон, от 10^8 до 10^{-6} эВ, соответствующий диапазону частот от 10^{20} до 10^6 Гц.

Природа взаимодействия столь различающихся по энергии квантов с веществом принципиально разная. Так, излучение γ-квантов связано с ядерными процессами, излучение квантов в рентгеновском диапазоне обусловлено электронными переходами во внутренних электронных слоях атома, испускание квантов УФ и видимого излучения или взаимодействие вещества с ними есть следствие перехода внешних, валентных электронов, поглощение ИК и микроволновых квантов излучения связано с переходом между колебательными и вращательными уровнями молекул, а излучение в радиоволновом диапазоне обусловлено переходами с изменением ориентации спинов электронов или ядер атомов. Для решения разнообразных аналитических задач наибольшее значение имеют спектральные методы анализа, оперирующие с излучением рентгеновского, видимого, ИК, УФ и радиоволнового диапазонов. Эта группа спектральных методов анализа традиционно делится на атомную оптическую и молекулярную оптическую спектроскопию.

3.1. Атомная спектроскопия

Атомный спектральный анализ позволяет установить элементный состав вещества. Определение элементного состава проводят по атомным спектрам испускания или атомным спектрам поглощения.

Если атомной системе сообщать достаточную энергию, то электроны атомов переходят в возбужденное состояние и примерно через 10^{-8} с спонтанно возвращаются на нижележащие энергетические уровни с эмиссией (испусканием) избыточной энергии в виде характеристических для каждого вида атомов квантов электромагнитного излучения. Наблюдаемые при этом спектры испускания носят линейчатый характер. В случае возбуждения внешних, валентных электронов свободных атомов излучаемые линии расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При возбуждении электронов, находящихся на внутренних орбиталях атома, излучаются кванты с более жесткой энергией — рентгеновское излучение. Линейчатые рентгеновские спектры могут быть получены при облучении анализируемого вещества электронами — *рентгеноспектральный метод анализа* или более жесткими, чем излучаемые, рентгеновскими квантами — *рентгенофлуоресцентный метод анализа.*

По технике эксперимента и аппаратуре к методам эмиссионного спектрального анализа близка *атомно-абсорбционная спектрофотометрия*, однако физическим явлением, лежащим в ее основе, является не излучение, а поглощение резонансного электромагнитного излучения в видимом или ультрафиолетовом диапазоне свободными атомами элементов, находящимися в основном (невозбужденном) состоянии.

Наконец, к атомной спектроскопии следует отнести метод *атомной флуоресценции*, основанный на получении в качестве аналитического сигнала вторичного излучения (флуоресценции) свободных атомов элементов в плазме, возникающего за счет поглощения ими квантов электромагнитных колебаний более высоких энергий.

По традиции сложилось так, что под атомным спектральным анализом часто понимают только атомно-эмиссионный анализ. В следующих разделах мы рассмотрим теоретические основы и практические аспекты этого метода.

3.1.1. Теоретические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа

Атомно-эмиссионная спектроскопия основана на переводе внешних (валентных) электронов свободных атомов (ионов, молекул, радикалов) в возбужденное состояние и последующем спонтанном переходе возбужденных электронов на нижележащие орбитали с эмиссией избыточной энергии в виде характеристических

квантов электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Для получения линейчатых атомных спектров элементов, составляющих анализируемое вещество, оно должно быть переведено в состояние "атомного пара". В этом случае внешние электроны атома элемента не будут испытывать влияния атомов других элементов, которое имеет место при наличии химической связи. В отличие от измерений в видимой и УФ-областях спектра рентгеноспектральный или рентгенофлуоресцентный метод позволяет проводить элементный анализ любых веществ в любых агрегатных состояниях, так как в этом случае возбуждаются внутренние электроны атомов, не участвующие в образовании химических связей.

Как известно, энергия атома может иметь ряд дискретных значений, о которых говорят как об энергетических уровнях, в теории спектроскопии для обозначения энергетического состояния атома используют слово "терм". Переход возбужденного электрона с некоторого верхнего энергетического уровня на ниже расположенный, то есть переход электрона между верхним и нижним термами, сопровождается излучением кванта с определенной энергией, то есть в спектре элемента возникает линия, соответствующая этому переходу. Энергия уровня описывается набором квантовых чисел: главное квантовое число n, орбитальное квантовое число l, магнитное квантовое число m, спиновое квантовое число s. Положение уровней (термов) в многоэлектронном атоме в общем случае определяется как значением главного квантового числа n, так и значением полного орбитального момента $\vec{L}$ ($\vec{L} = \Sigma \vec{l}_i$) и полного спина $\vec{S}$ ($\vec{S} = \Sigma \vec{s}_i$), а также величиной полного момента количества движения $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Для обозначения термов с определенными значениями L и S обычно используют заглавные буквы латинского алфавита (значению $L = 0$ соответствует S-терм, $L = 1$ — это P-терм, $L = 2$ — D-терм и т. д.). При заданных L и S момент J может принимать значение $(2S + 1)$, то есть терм расщепляется на $2S + 1$ различных компонентов. Число $2S + 1$ называют *мультиплетностью терма* (M). Если мультиплетность равна 1, то терм называют синглетным, 2 — дублетным, 3 — триплетным, 4 — квартетным и т. д. Полное обозначение терма имеет вид $n^{2S+1}L_j$. Обычно указывают оба терма, переход между которыми приводит к появлению спектральной линии, причем нижний терм указывают первым. Так, в спектре натрия зарегистрированы две близко расположенные спектральные линии: $\lambda = 589{,}0$ нм и $\lambda = 589{,}6$ нм. Для атома натрия, имеющего один валентный электрон, мультиплетность термов равна $M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. Поэтому возбужденный терм $3P$ расщепляется на два подуровня $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$ с $J = 1 + 1/2 = 3/2$ и $J = 1 - 1/2 = 1/2$. Переход между основным термом атома натрия $3^2S_{1/2}$ и этими компонентами приводит к появлению в

спектре двух линий (дублета): $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ ($\lambda = 589{,}0$ нм), $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ ($\lambda = 589{,}6$ нм). Для атомов, имеющих два валентных электрона (например, атом кальция), характерно существование синглетных и триплетных термов, поскольку спины двух электронов могут либо складываться ($S = 1$, $M = 3$), либо вычитаться ($S = 0$, $M = 1$). Переход между синглетным термом 4^1P_1 и основным термом 4^1S_0 отвечает спектральной линии с длиной волны 422,7 нм.

Электронные переходы с вышележащих термов на основной называют *резонансными*, им соответствуют резонансные спектральные линии, причем резонансному переходу с близлежащего возбужденного уровня отвечает наиболее яркая в большинстве случаев линия в спектре. Возможность тех или иных электронных переходов определяется квантовомеханическими правилами отбора. Разрешены переходы с $\Delta L = \pm 1$ и с $\Delta J = \pm 1; 0$. Запрещены переходы с изменением спина, т. е. ΔS при переходе должно быть равно нулю. Количество разрешенных электронных переходов определяет число линий в спектре элемента и, следовательно, его сложность, что, в свою очередь, имеет существенное значение для качественного эмиссионного спектрального анализа.

Сложность (структура) спектра зависит от концентрации атомов элемента в плазме, от числа валентных электронов в атоме элемента, строения электронных оболочек (*s*, *p* и *d*-элементы) и температуры плазмы. Чем меньше число валентных электронов, проще электронное строение атома и ниже температура плазмы, тем проще спектр элемента. Так, спектры щелочных металлов в области от 200 до 800 нм насчитывают всего несколько десятков линий, в то время как в спектрах *d*- и *f*-элементов их несколько тысяч. Появление в спектре линий ионов приводит к еще большему его усложнению.

Как было указано выше, в методах эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии вещество переводится в состояние "атомного пара", что практически реализуется в плазме различных видов. Плазма — квазинейтральный электропроводящий газ, состоящий из свободных электронов, а также атомов, ионов, радикалов и молекул в основных и различных возбужденных энергетических состояниях. Поэтому кроме спектральных линий в спектре плазмы наблюдаются системы электронно-колебательно-вращательных полос, принадлежащих молекулам и радикалам, и сплошной фон.

При давлениях, близких к атмосферному, плазма находится в состоянии термодинамического равновесия, при котором средняя кинетическая энергия E ее частицы (атомов, ионов, электронов) примерно одинакова и определяется температурой T:

$$\bar{E} = 3/2\,kT$$

где k — постоянная Больцмана.

В состоянии термодинамического равновесия возбужденные атомы распределяются по энергетическим уровням, например, для резонансной серии распределение атомов по уровням энергии описывается в соответствии с законом Больцмана:

$$N_i = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} (\exp[-E_i/kT]) \tag{3.1}$$

где N_i и N_0 — концентрация атомов в возбужденном состоянии i и в основном состоянии, соответственно; g_0 и g_i — статистические веса основного и возбужденного уровней; E_i — энергия возбуждения уровня i, эВ; T — абсолютная температура.

При известной концентрации возбужденных атомов (N_i) элемента в плазме, находящихся на возбужденном уровне i, интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу с i-уровня на нулевой, описывается следующим выражением:

$$I_{i0} = N_i A_{i0} h \nu_{i0} \tag{3.2}$$

где I_{i0} — интенсивность спектральной линии; A_{i0} — вероятность спонтанного перехода электрона с уровня i на уровень 0 (коэффициент Эйнштейна); h — постоянная Планка; ν — частота излучения, $с^{-1}$.

Влияние температуры на интенсивность спектральной линии проявляется по-разному: при $E_i \gg kT$ интенсивность стремится к нулю, если $kT \gg E_i$ интенсивность слабо зависит от температуры, в этом случае показатель экспоненты становится близким к нулю (см. формулу 3.1), а при $E_i \approx kT$ интенсивность спектральной линии сильно зависит от температуры, увеличиваясь с ее ростом. Кроме того, с повышением температуры усиливается ионизация нейтральных атомов элемента, их концентрация уменьшается, поэтому когда $kT \gg E_i$, реально происходит снижение интенсивности спектральной линии, так как ионы имеют собственный линейчатый спектр. Степень ионизации атомов в плазме в зависимости от температуры и концентрации электронов и при состоянии термодинамического равновесия описывается формулой Саха:

$$M_0/N_0 = (A/N_e)(kT)^{3/2}\exp[-E_{\text{ион}}/kT] \tag{3.3}$$

где M_0, N_0 и N_e — концентрации ионов, нейтральных атомов и электронов; A — константа; $E_{\text{ион}}$ — потенциал ионизации, эВ.

Потенциал ионизации представляет собой энергию, необходимую для отрыва одного электрона от атома или иона. По первому потенциалу ионизации элемента можно оценить оптимальную температуру плазмы, при которой ионизация его нейтральных атомов еще не будет проявляться и резонансные спектральные ли-

нии имеют максимальную интенсивность. Для возбуждения легкоионизируемых элементов (щелочные и щелочноземельные металлы) используют низкотемпературные пламена, для более трудноионизируемых, "среднеионизируемых" элементов (остальные металлы) — дуговой разряд или высокотемпературные пламена и, наконец, для неметаллов – искровой разряд. Для подавления ионизации атомов и поддержания постоянной температуры плазмы при эмиссионном спектральном анализе в пробу исследуемого вещества вводят буферные компоненты, содержащие элементы с низкими потенциалами ионизации.

Более подробно об источниках излучения, применяемых в спектральном анализе, сказано ниже, в разд. 3.1.3.

Интенсивность спектральной линии возрастает пропорционально концентрации невозбужденных атомов в плазме N_0, а следовательно, и концентрации элемента в пробе, только в области малых концентраций. При более высоких концентрациях атомов зависимость интенсивности линии от N_0 ослабляется вследствие эффекта поглощения плазмой испускаемых квантов излучения (фотонов) — эффект самопоглощения. Влияние самопоглощения наиболее выражено для резонансных переходов, так как в этом случае фотоны поглощаются атомами, находящимися в основном (не возбужденном) состоянии, преобладающими в плазме. При очень высоких концентрациях элемента и соответственно высоком самопоглощении интенсивность спектральной линии достигает максимума, не зависит от концентрации и равна интенсивности излучения абсолютно черного тела для данной температуры в данном спектральном интервале длин волн.

Рост интенсивности спектральной линии сопровождается увеличением ее ширины. Ширина спектральной линии определяется также рядом факторов — это естественное уширение, допплеровское уширение, обусловленное хаотическим тепловым движением атома, уширение под влиянием электрического поля (эффект Штарка) и магнитного поля (эффект Зеемана). На ширину линии влияет концентрация атомов, занимающих нижний энергетический уровень, а также характеристика прибора (аппаратурная ширина).

Для достаточно широкого интервала концентраций элемента в пробе (C) зависимость интенсивности спектральной линии от C может быть описана общим выражением:

$$I = aC^b \tag{3.4}$$

где a — коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы; b — коэффициент, характеризующий самопоглощение излучения в плазме.

Таким образом, характеристичность линейчатых спектров лежит в основе качественного эмиссионного спектрального анали-

за, а функциональная зависимость между концентрацией элемента в пробе и интенсивностью его спектральных линий — в основе количественных определений. Для выполнения анализа вещество (пробу) переводят в состояние плазмы, в котором элементы частично находятся в виде "атомного пара", излучение плазмы преобразуют в спектральном приборе в спектр, затем идентифицируют спектральные линии (качественный анализ) и измеряют их интенсивность (количественный анализ).

3.1.2. Блок-схема установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа включает три стадии: получение аналитического сигнала, кодирование сигнала и декодирование сигнала. Для их осуществления требуется специальная аппаратура, обеспечивающая возбуждение спектра и его наблюдение, а также выполняющая ряд вспомогательных операций. Существуют различные варианты практической реализации каждой стадии и разнообразные приемы работы, что привело к появлению многочисленных разновидностей метода.

На рис. 3.1 представлена блок-схема установки атомно-эмиссионного спектрального анализа с указанием функций отдельных ее блоков и средств технического обеспечения (приборы, вспомогательные принадлежности и т. д.).

Получение аналитического сигнала. На этой стадии анализа выполняются две важные задачи: получение стабильной излучающей плазмы и введение в нее анализируемого вещества, которое может находиться в различных агрегатных состояниях. В плазме анализируемое вещество атомизируется и свободные атомы испускают кванты характеристических электромагнитных излучений. Для реализации метода атомно-абсорбционной спектроскопии, которая по технике эксперимента близка к атомно-эмиссионной, необходимым процессом в плазме является только атомизация пробы, так как здесь аналитический сигнал — поглощение атомным паром определяемого элемента квантов резонансного излучения от внешнего источника — лампы с полым катодом, содержащей этот элемент.

Кодирование аналитического сигнала. Кодирование сигнала осуществляется в спектральном приборе и заключается в преобразовании характеристических квантов электромагнитных колебаний в спектральные линии, являющиеся изображением входной щели спектрального прибора. Монохроматор спектрального прибора разделяет характеристические кванты в пространстве с помощью призмы или дифракционной решетки, в результате в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора регистрируется линейчатый спектр.

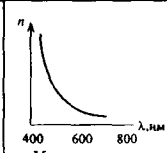
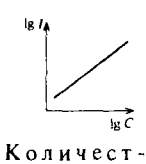
Блоки					
Получение аналитического сигнала: устройства для генерации плазмы и устройства для введения пробы в плазму		**Кодирование аналитического сигнала:** спектральные приборы		**Декодирование аналитического сигнала:** приборы для качественного и количественного анализа	
Получение плазмы: генераторы электрического разряда, плазмотроны, пламена	Введение пробы: графитовые электроды, распыление аэрозоля и другие способы	Спектральные приборы: стилометр спектрограф спектрометр квантометр	Регистрация спектра: визуальная, фотографическая, фотоэлектрическая	 Качественный анализ: определение длины волны спектральных линий, спектропроектор, атлас спектральных линий, дисперсионная кривая	 Количественный анализ: измерение интенсивности спектральных линий, микрофотометр, градуировочный график

Рис. 3.1. Блок-схема установки атомно-эмиссионного спектрального анализа

В зависимости от способа регистрации спектра выделяют следующие виды эмиссионной спектроскопии и соответствующие им спектральные приборы: визуальная — спектроскопы, стилометры, стилоскопы; фотографическая — спектрографы для различных областей спектра (видимая, ультрафиолетовая, вакуумная); фотоэлектрическая — спектрометры (одна выходная щель), квантометры (несколько выходных щелей).

Декодирование аналитического сигнала. Эта стадия анализа заключается в определении длины волны линии в спектре и последующем отнесении ее к тому или иному элементу с помощью специальных таблиц или атласов спектральных линий — качественный анализ, и в измерении интенсивности идентифицированной спектральной линии и определении концентрации элемента с помощью эталонных образцов — количественный анализа. При визуальной и фотоэлектрической регистрации спектра как качественный, так и количественный спектральный анализ выполняются непосредственно на спектральном приборе, при фотографической регистрации для этого требуется дополнительная аппаратура: качественный анализ выполняется с помощью специального микроскопа или компаратора, количественный — с помощью микрофотометра.

3.1.3. Виды плазмы. Источники атомизации пробы и возбуждения спектра

При атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном спектральном анализе вещество должно быть переведено в состояние "атомного пара", такое состояние достигается в плазме.

Существует достаточно большое число различных видов плазмы, которые различаются составом, температурой и наличием или отсутствием термодинамического равновесия. Среди термодинамически равновесных видов плазмы, для которых концентрация возбужденных атомов на различных энергетических уровнях описывается уравнением Больцмана, выделяют плазму пламен и электрических разрядов при нормальном давлении (табл. 3.1). Электрический разряд в полом катоде — пример термодинамически неравновесной плазмы.

В условиях термодинамического равновесия все процессы в плазме, а именно процессы возбуждения—излучения, ионизации—рекомбинации обратимы, все частицы плазмы имеют практически одинаковую температуру, потери энергии отсутствуют. При пониженном давлении плазма термодинамически неравновесна и скорость (температура) легких частиц, например электронов, может в сотни и тысячи раз превышать скорость (температуру) тяжелых атомов или ионов. А так как возбуждение свободных атомов в большинстве случаев происходит за счет соударений с

Таблица 3.1. **Виды плазмы**

Вид плазмы	Температура, K	Определяемые элементы (потенциалы ионизации, эВ)
Пламена (смесь горючее—окислитель)	1800—5000	Легко- и средневозбудимые элементы: Li (5,39); Na (5,14); Ba (5,21); Fe (7,90); Ni (7,63)
Дуговой разряд постоянного или переменного тока	4000—8000	Средневозбудимые элементы: Mn (7,43); Cr (6,76); Si (8,15); Zn (9,39) и др.
Искровой разряд	5000—10000	Трудновозбудимые элементы: Cl (12,6); B (11,84); I (10,44); P (10,49)
Плазма плазмотронов	5000—12000	Средне- и трудновозбудимые элементы: Mg (7,64); Cr (6,76); Be (9,32) и др.
Термодинамически неравновесные виды плазмы (газоразрядные трубки, электрический разряд при пониженном давлении, например разряд в полом катоде)	Температура электронов $n \cdot 10000$ K, атомов $n \cdot 100$ K	Газы, неметаллы: Ar (15,76); H (13,6); N (14,5); C (11,26)

быстро летящими электронами, то в термодинамически неравновесной плазме, например в полом катоде, возбуждаются также элементы с высокими потенциалами ионизации, например инертные газы, газы воздуха. Удары первого рода — неупругие соударения частиц плазмы, приводящие к превращению кинетической (тепловой) энергии одной частицы в энергию возбуждения другой. Они характерны для частиц с резко различающейся массой (электрон—атом). Соударения частиц с близкими массами обычно являются упругими, они приводят к перераспределению кинетической энергии. В плазме возможны также соударения второго рода, когда энергия одной возбужденной тяжелой частицы передается другой. Судьба возбужденной частицы после удара второго рода может быть различной: она может излучить квант света, дезактивироваться, получить дополнительную энергию от электрона или другого атома и перейти на более высокий энергетический уровень или даже ионизироваться.

Кроме атомных и ионных линий, атомные эмиссионные спектры содержат эмиссионные системы электронно-колебательно-вращательных полос термически устойчивых молекул и радикалов CN, C_2, SiO, N_2, CaF, CuCl, CH и других, которые иногда используются в целях анализа, а также сплошной фон. Составляющими фонового излучения спектра могут быть: 1) неразрешенные в спектральном приборе молекулярные полосы; 2) сплошное излучение, возникающее при замедлении электронов, пролетающих около ионов; 3) свечение, обусловленное энергией рекомбинации радикалов; 4) свечение твердых частиц в плазме; 5) свечение электродов. Фоновое излучение иногда используется в качестве внутреннего стандарта в количественном фотографическом спектральном анализе. Интенсивность фона, а также возможность появления в спектре тех или иных молекулярных полос определяется индивидуальными особенностями источника излучения и его температурой.

Как следует из табл. 3.1, плазма может быть получена принципиально различными путями. По температуре плазмы соответственно ее увеличению источники излучения можно расположить в следующем порядке: 1) пламена, 2) дуговой разряд, 3) искровой разряд, 4) плазмотрон, 5) полый катод. Минимальная температура, 1800 K, достигается в пламени "светильный газ—воздух", максимальная температура, ≈30 000 K, обусловленная энергией электронов, может быть достигнута для термодинамически неравновесной плазмы полого катода, хотя температура атомов в этом случае составляет примерно 800 K.

Механизм возбуждения атомных и ионных спектральных линий элементов для каждого вида плазмы имеет свои особенности. Так, в низкотемпературных пламенах в возбуждении спектра определенную роль играют процессы хемилюминесценции и флуо-

ресценции с участием радикалов, образующихся при неполном окислении горючего. Выбор наиболее подходящей температуры плазмы для атомно-эмиссионного качественного и количественного анализа зависит от величины первого потенциала ионизации атомов определяемого элемента. Начало практически заметного проявления ионизации нейтральных атомов наблюдается при степени ионизации $\alpha \approx n \cdot 10^{-1}$ % и соответствует оптимальной температуре, обеспечивающей минимальный предел обнаружения элемента (табл. 3.2). Так, при определении калия в качестве источника излучения следует выбрать низкотемпературное пламя, при определении магния — относительно высокотемпературное пламя или дуговой разряд, для кремния — искровой разряд или собственно плазму. С ростом величины первого потенциала ионизации элементов наблюдается смещение последних линий в их спектре в более коротковолновую область.

Существенное, а иногда и решающее, влияние на концентрацию нейтральных свободных атомов в плазме оказывают протекающие в ней вторичные химические реакции образования термически устойчивых молекул или радикалов: оксидов, гидроксидов, карбидов, фторидов и других. Появление термически устойчивых оксидов затрудняет (высокие пределы обнаружения), а иногда и делает невозможным спектральное определение таких элементов, как цирконий, гафний, кремний, алюминий. Пределы обнаружения этих элементов могут быть несколько улучшены при проведении атомизации в восстановительной зоне плазмы пламени. Процессы образования термически устойчивых молекул и радикалов проявляются, хотя и в меньшей степени, в плазме дугового и искрового разрядов.

Дуга постоянного тока — стационарный газовый разряд между электродами при малой разности их потенциалов (30—70 В) и большой силе тока (5—20 А). Электрическая схема генератора дуги постоянного тока представлена на рис. 3.2. Прохождение постоянного тока от катода к аноду, нагревающихся до высоких температур после возбуждения разряда, обусловлено эмиссией электронов с поверхности катода. Электроны движутся в плазме

Таблица 3.2. **Степень ионизации некоторых элементов**

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Степень ионизации, % при температуре плазмы				Последняя линия, нм
		3000 K	4000 K	6000 K	8000 K	
K	4,34	1,8	3,0	40	85	766,5
Ca	6,11	0,01	0,5	8	46	422,7
Zn	9,39	10^{-8}	10^{-2}	0,5	4	213,8

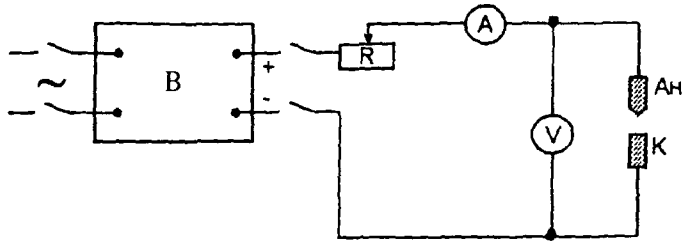


Рис. 3.2. Электрическая схема генератора дуги постоянного тока
В — выпрямитель; А — амперметр; V — вольтметр; R — реостат; Ан — анод; К — катод

к аноду и бомбардируют его под действием электрического поля. Положительные ионы, образующиеся в плазме в результате столкновения быстро летящих электронов с атомами испарившегося вещества электродов и газов воздуха, движутся к катоду, бомбардируют его и тем самым поддерживают эмиссию электронов. Температура на торцах электродов зависит от температуры разряда. Температура обычно применяемого графитового анода выше температуры угольного катода, и составляет примерно 3900 °С, для катода она ≈3200 °С. Поэтому тугоплавкие и непроводящие ток вещества обычно помещают в кратер (углубление) анода, а легколетучие — в кратер катода.

Ток дуги i описывается законом Ома:

$$i = \frac{U}{R + r}$$

где U — напряжение источника тока; r — сопротивление дугового промежутка; R — балластное сопротивление (реостат).

Стабильное "горение" дуги возможно при $R \gg r$, когда изменение сопротивления дугового промежутка вследствие блуждания катодного и анодного пятен на торцах электродов, изменения состава плазмы, увеличения расстояния между электродами из-за их испарения и по другим причинам не сказывается на величине силы тока i. Балластное сопротивление R при этом становится большим, что приводит к необходимости увеличения внешнего напряжения U до нескольких сотен вольт (обычно 220 В).

Температура дуги постоянного тока зависит от подводимой электрической мощности и вещественного состава плазмы. Чем больше сила тока и чем выше минимальный потенциал ионизации одного из элементов, входящих в состав смеси, тем она выше. Так, температура дуги постоянного тока между графитовыми электродами (потенциал ионизации углерода 11,3 эВ) достигает 7700 К, а при введении в кратер электрода соли цезия (E = 3,9 эВ) она снижается до 3000 К. Путем введения в пробу вещества с различ-

ной летучестью и потенциалами ионизации (например, солей щелочных металлов, графитового порошка), можно в широких пределах менять температуру плазмы дуги, а следовательно, и интенсивность спектральных линий, так и температуру электродов, влияя тем самым на скорость испарения вещества, предел обнаружения элементов и стабильность их эмиссии. Для увеличения скорости испарения вещества, а следовательно, и усиления интенсивности спектральных линий в качестве добавок к пробе используют вещества, способные образовывать в кратере электрода легко летучие соединения определяемого элемента (NaCl, AgCl, $PbCl_2$, AgI, I_2, S, фторопласт и др.). Кроме того, вводят вещества, влияющие на пространственное распределение элементов в плазме (Ga_2O_3, AgCl), такие добавки называются носителями. Для стабилизации температуры плазмы применяют так называемые спектроскопические буферы (NaCl, KCl и другие соли щелочных металлов). Чтобы устранить влияние химического состава пробы на результаты анализа в отсутствие адекватных стандартных образцов, в эталоны и пробы вводят буферные смеси, компоненты которых нивелируют их состав, стабилизируют условия испарения вещества и условия возбуждения атомов в плазме. Простейший буферной смесью является смесь графитового порошка и хлорида натрия, взятых в соотношении 3:1, которая добавляется в пробу в количестве 1—3 % от ее массы.

В аналитической практике для получения разряда дуги постоянного тока используют мощные выпрямители и генераторы постоянного тока.

Дуга переменного тока — газовый разряд между электродами, полярность которых меняется 110 раз в 1 с, питание генератора дуги осуществляется переменным током с частотой 55 Гц. При уменьшении тока до нуля электроды успевают остыть и дуга гаснет. Поэтому для поддержания разряда в начале каждого полупериода питающего напряжения межэлектродный промежуток активизируется искровым разрядом высокой частоты малой мощности, получаемым от вспомогательного контура (рис. 3.3).

Вспомогательный высокочастотный разряд ионизирует межэлектродный промежуток и таким образом обеспечивает непрерывное "горение" дуги переменного тока. Вследствие смены полярности электродов их температура одинакова, вещество поступает в плазму разряда с постоянной скоростью и распределяется приблизительно равномерно в межэлектродном промежутке, если оба электрода изготовлены из одного и того же вещества. Температура разряда, а следовательно, и скорость испарения вещества определяется силой тока дуги, длительностью полупериода разряда и величиной паузы переменного тока. Чем короче полупериод дугового разряда и больше пауза, тем меньше нагреваются электроды и тем медленнее их вещество поступает в разрядный

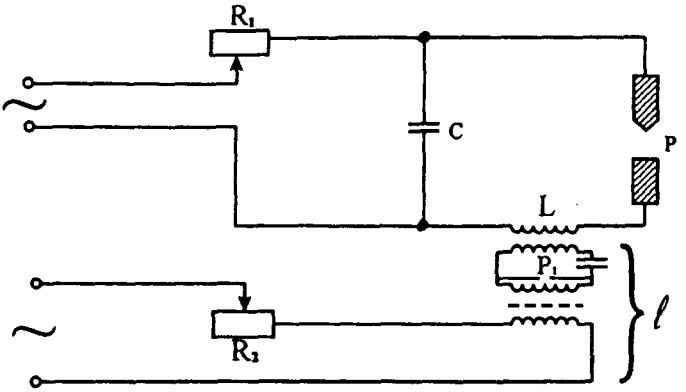


Рис. 3.3. Электрическая схема генератора активизированной дуги переменного тока:

Р — разрядный промежуток дуги; P_1 — разрядный промежуток вспомогательного контура; С — конденсатор защиты питания цепи от тока высокой частоты; *l* — вспомогательный колебательный контур; R_1 — реостат низковольтной цепи; R_2 — реостат активизатора

промежуток. Таким образом, регулируя с помощью реостатов R_1 и R_2 (см. рис. 3.3) ток питания дуги и контур активизатора, меняют температуру дуги и электродов. Температура электродов для дуги переменного тока ниже, чем для дуги постоянного тока, что позволяет проводить анализ металлов и сплавов, но все же достаточно велика, чтобы анализировать большинство тугоплавких и непроводящих веществ.

Для получения разряда дуги переменного тока используют генераторы, выпускаемые промышленностью. Эти генераторы могут также работать в самостоятельном искровом режиме или возбуждать разряд высокочастотной (маломощной) искры. Последняя может быть использована при анализе легкоплавких металлов, водных и органических растворов. Дуга переменного тока характеризуется высокой стабильностью разряда и широко используется в аналитической практике, особенно для количественного анализа различных веществ.

Искровой разряд — еще один источник излучения, используемый в спектральном анализе. По сравнению с дуговым искровой разряд в значительно меньшей степени приводит к нагреву электродов, в результате чего практически не происходит фракционного испарения пробы. Поэтому этот источник излучения широко применяется в количественном анализе металлов, сплавов, в том числе и легкоплавких, а также растворов. Наиболее широко в аналитической практике распространена высоковольтная конденсированная искра. Ее параметры легко контролируются, а сам разряд отличается высокой стабильностью. Разряд высоковольт-

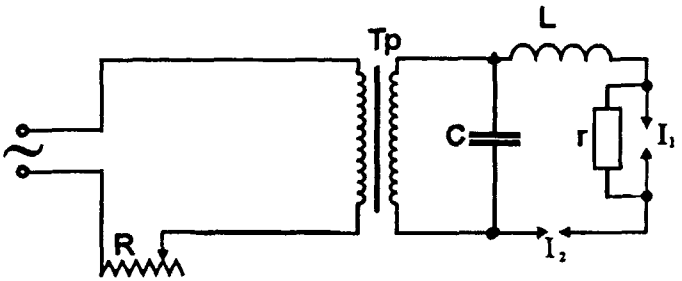


Рис. 3.4. Электрическая схема генератора конденсированной искры:
Тр — трансформатор; С — конденсатор; L — катушка индуктивности; I_1 — разрядный промежуток; I_2 — вспомогательный разрядный промежуток; R — реостат первичной обмотки трансформатора; r — балластное сопротивление

ной конденсированной искры позволяет обрабатывать несколько квадратных миллиметров поверхности металла на глубину всего несколько десятков микрометров, поэтому этот источник излучения может быть использован при анализе готовых изделий, а также в локальном и фазовом анализе.

Источником конденсированной искры является колебательный контур, состоящий из конденсатора С, катушки индуктивности L и разрядных промежутков I_1 и I_2 (рис. 3.4). Искровой разряд возникает за счет разрядки конденсатора через вспомогательный разрядный промежуток I_2 и затем через аналитический промежуток I_1. Катушка индуктивности придает разряду колебательный характер. После разрядки конденсатора он снова заряжается и колебательный искровой разряд возникает снова. Температура плазмы конденсированной искры зависит от индуктивности цепи колебательного контура. При малых ее значениях разрядка конденсатора происходит за короткое время и температура плазмы достигает 10 000—12 000 К. В такой плазме возбуждаются атомы элементов с высокими потенциалами ионизации: фосфор, сера, галогены, мышьяк, азот, кислород, водород и др. Увеличивая индуктивность контура, можно приблизить температуру плазмы к дуговой (5000—7000 К). Этот интервал температур благоприятен для возбуждения большинства металлов. В свечении разряда конденсированной искры можно выделить две стадии: стадию пробоя межэлектродного промежутка, во время которой наблюдается свечение канала, образованного ионизированной атмосферой промежутка (спектр газов воздуха), и стадию колебательного разряда, во время которой с поверхности электродов выбрасываются факелы плазмы с испарившимся веществом.

Применяются также другие разновидности искрового разряда: низковольтная искра, импульсная искра, высокочастотный ис-

кровой разряд. Для возбуждения разряда конденсированной искры используют генераторы ИГ-2 или ИГ-3 и др.

Широкими возможностями относительно атомизации вещества и перевода атомов в возбужденное состояние обладают плазмотроны.

Плазма плазмотронов представляет собой поток нагретого до высокой температуры инертного газа (гелия, аргона) в сжатой электрической дуге высокой мощности или в высокочастотной катушке, в обмотке которой течет переменный ток с частотой от 10 до 50 МГц. Вышедший из плазмотрона нагретый поток плазмы образует факел, напоминающий пламя, он является источником излучения спектра.

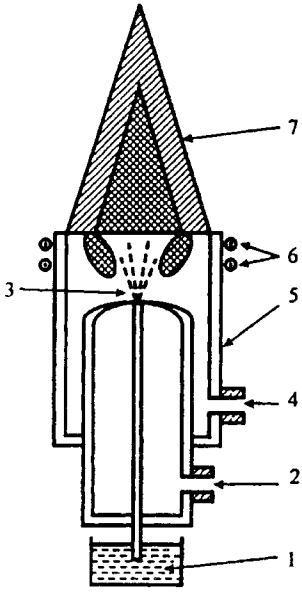


Рис. 3.5. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы:
1 — анализируемый раствор; 2 — аргон для распыления раствора; 3 — аэрозоль; 4 — аргон для образования плазмы; 5 — кварцевая трубка; 6 — индукционная катушка; 7 — факел плазмы

Схема плазмотрона для получения высокочастотной индуктивно-связанной аргоновой плазмы представлена на рис. 3.5. Для получения плазмы аргон (поток 4) с небольшой скоростью поступает в кварцевую трубку, помещенную внутри высокочастотной индукционной катушки, где он нагревается до высокой температуры в высокочастотном переменном индукционном поле. Витки индукционной катушки выполнены из медных трубок, охлаждаемых изнутри водой, поскольку используется переменный ток высокой мощности (4—10 кВт). При начальных условиях инертный газ не является проводником, так как мощности индуктивного поля недостаточно для его ионизации. Для возбуждения индуктивно-связанной плазмы используют кратковременный разряд высокочастотной искры, который вызывает ионизацию инертного газа, в результате внутри индукционной катушки образуется яркосветящаяся плазма, а над кварцевой трубкой вследствие рекомбинации электронов с ионами инертного газа появляется факел, изучение которого используется в аналитических целях. Анализируемый раствор распыляется в потоке аргона, образуя аэрозоль, который поступает в плазму.

Образующаяся индуктивно-связанная плазма термодинамически неравновесна: тогда как температура свободных атомов составляет 3000—8000 К, температура свободных электронов намно-

го выше. Соотношение температур свободных атомов и электронов в плазме зависит от мощности индукционного поля и природы вводимого газа. В спектре индуктивно-связанной плазмы имеются атомные и ионные спектральные линии присутствующих элементов, а также молекулярные полосы. Длина плазменной струи обычно составляет 10—15 мм, температура может меняться в пределах 5000—12 000 К, условия возбуждения излучения отличаются высокой стабильностью. Пределы обнаружения элементов ниже, чем при использовании дугового разряда и составляют 10^{-4}—10^{-6} % для многих элементов. При фотоэлектрической регистрации спектра (спектрометры, квантометры) относительное стандартное отклонение составляет 0,01-0,02, что позволяет этому методу успешно конкурировать с атомно-абсорбционной спектрофотометрией, тем более что с помощью плазмотрона возбуждаются практически все элементы. При использовании полихроматоров можно быстро определять до 20—30 элементов одновременно.

3.1.4. Пробоподготовка. Способы введения пробы в плазму

Атомно-эмиссионная спектроскопия является универсальным методом анализа, который позволяет определять элементный состав веществ, находящихся в любых агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. От агрегатного состояния пробы и способов ее введения в плазму в значительной степени зависят пределы обнаружения элементов и точность их количественного определения.

При многих способах введения вещества в плазму и особенно искрового разряда измерение интенсивностей спектральных линий проводят после установления равновесия всех процессов, которые могут повлиять на интенсивность спектральных линий, то есть измерения проводят только после достижения в той или иной степени постоянства аналитического сигнала. Для этого предварительно экспериментально получают кривые зависимости интенсивности спектральной линии от времени и по ним находят интервал времени установления равновесия — "время обжига". Если достижение постоянства интенсивности спектральной линии во времени невозможно, что наблюдается, например, при быстром испарении вещества из кратера графитового электрода в дуге постоянного тока при небольшом количестве испаряемого вещества, то количественный анализ проводят по результатам интегрирования кривой испарения всей пробы — *метод полного испарения пробы*. Практически такой метод реализуется при фотографической регистрации аналитического сигнала или при фотоэлектрической регистрации, основанной на из-

мерении заряда конденсатора, накопленного в нем при облучении фотоумножителя квантометра характеристическими электромагнитными колебаниями. При этом необходимо соблюдать следующее требование: поскольку интенсивность спектральной линии тем больше, чем выше скорость поступления вещества в плазму, то эталоны и пробы должны испаряться в одинаковых условиях.

Для получения точных и представительных результатов анализа большое значение имеют правильно проведенный пробоотбор и подготовка пробы в анализу. При атомно-эмиссионном определении необходимое для анализа количество вещества колеблется в пределах 1—30 мг, в то время как поступившая в лабораторию масса пробы (образец) обычно составляет около 100 г. В зависимости от агрегатного состояния и свойств анализируемых объектов исследуемые в атомно-эмиссионной спектроскопии вещества делятся на следующие группы:

1) твердые проводники электрического тока — металлы, сплавы на основе железа (стали, чугун), цветных и легких металлов, графит;

2) твердые диэлектрики — горные породы, шлаки, почвы, руды, стекла, керамика, цемент, удобрения, соли и т. д.;

3) твердые диэлектрики растительного и животного происхождения — биологические твердые вещества, пищевые продукты и т. д.;

4) жидкости и растворы неорганической и органической природы — растворы водные и неводные, органические растворители, нефтепродукты и т. д.;

5) газы — воздух, природный газ и т. д.;

6) специальные вещества — особо чистые вещества, радиоактивные вещества и др.

Характер пробоподготовки и способ введения пробы в плазму определяются природой исследуемого вещества и конкретной задачей анализа.

При анализе твердых электропроводящих материалов (металлы, сплавы) они могут после соответствующей подготовки непосредственно использоваться в качестве одного из электродов, если возбуждение вещества производится в дуговом или искровом разряде. Пробоподготовка в этом случае заключается в получении проб определенного размера и в специальной подготовке поверхности пробы. Плоский или слегка искривленный участок поверхности получают путем обработки металла напильником или на специальном станке. Затем металлическую поверхность очищают с помощью органических растворителей (эфир, этанол, бензол, хлороформ).

Анализ металлов и сплавов выполняется методом "точка к точке" или "точка к плоскости" (рис. 3.6). Так как индивидуальные свойства больших образцов, например высокая теплопроводность,

могут сильно влиять на условия испарения примесей, то от крупных образцов металлов отбирают пробу в виде стружки, которую формуют в брикеты, переплавляют в компактный образец или переводят в раствор и в таком виде подвергают анализу. Образцы металла небольшого размера можно помещать непосредственно в кратер графитового электрода.

При анализе твердых диэлектриков пробоподготовка заключается в получении однородного порошка постоянного и одинакового с эталонами гранулометрического состава. Измельчение больших по массе образцов до размера частиц, необходимого при спектральном анализе, 10^{-3}—10^{-1} мм, производится в шаровых мельницах или в мельницах с качающимся диском. В этом случае для эффективного растирания требуется не менее 10—20 г пробы. Меньшие количества вещества, 0,01—10 г, растирают в механических управляемых ступках, микрошаровых мельницах, высокоскоростных мельницах-дробилках. Для количественного анализа отбирают фракции определенного размера, для чего используют набор вибрационных сит. Часто перед анализом порошки проб смешивают с добавками, при этом аналогично подготавливают и синтетические эталонные образцы. Гомогенизацию пробы (1—2 г) проводят вручную путем встряхивания в течение 10—15 мин в стеклянном сосуде (25—50 мл) с притертой пробкой или в аналогичной емкости из полиэтилена, в которые помещены 8—10 стальных шариков. Чаще всего в лабораторных условиях для измельчения и гомогенизации проб (1—2 г) применяют ступки из различных твердых материалов (агат, монокристаллический корунд, карбиды вольфрама или бора, стеклографит), операцию проводят в течение 10—20 мин. При этом необходимо учитывать возможность загрязнения пробы материалом ступки.

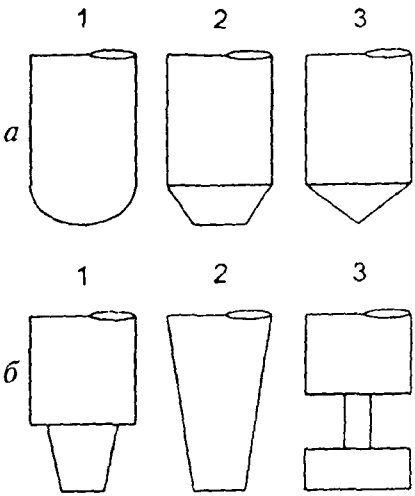


Рис. 3.6. Формы электродов (противоэлектродов) для спектрального анализа металлов:

а — в методе "точка к точке"; 1 — обычная форма (стали); 2 — штифтообразная форма (легкие металлы); 3 — заостренная форма (цветные и драгоценные металлы);

б — противоэлектроды в методе "точка к плоскости": 1 — удлиненная дуга постоянного тока (уголь); 2 — игла (графит, Al, Cu, Ag) — для локального микроанализа; 3 — с шейкой (графит, Al, Cu, Ag) — дуга

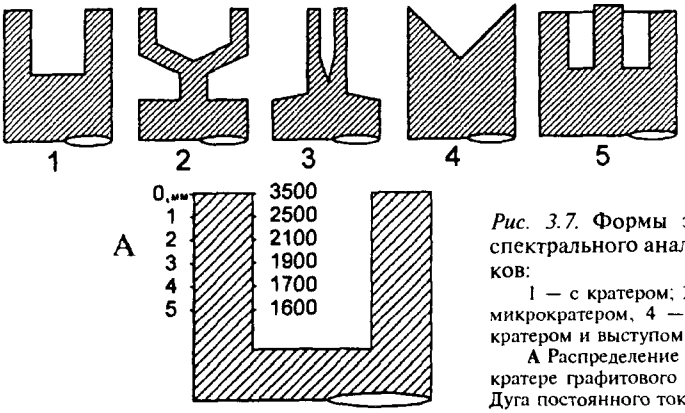


Рис. 3.7. Формы электродов для спектрального анализа диэлектриков:

1 — с кратером; 2 — чашка; 3 — с микрократером, 4 — воронка; 5 — с кратером и выступом в центре.

А Распределение температур (в °С) кратере графитового электрода (анод). Дуга постоянного тока, $I = 5—8$ А

Для атомизации твердых диэлектриков и возбуждения обычно используют дуговой разряд постоянного или переменного тока, позволяющий получить высокие температуры электродов с пробой, поскольку, как правило, эти вещества имеют высокие температуры плавления и кипения.

Выбор типа электрода, в котором испаряется проба в дуговом источнике излучения, зависит от многих факторов, в частности от цели анализа (качественный, полуколичественный, количественный, анализ на основные компоненты, определение примесей), от параметров тока, питающего источник излучения, от требуемых метрологических характеристик анализа. Наиболее распространенные в спектральной практике типы электродов представлены на рис. 3.7. На рисунке показано также распределение температуры в кратере графитового электрода, используемого в качестве анода при дуговом разряде постоянного тока.

Если выполняется качественный анализ, проба вещества (10—50 мг) помещается обычно в кратер электрода 1, который затем используется как анод дугового разряда постоянного тока при силе тока 5—15 А. В условиях более высокой температуры в аноде испаряются труднолетучие соединения, даже такие, как карбиды вольфрама, молибдена. Еще более высокая температура достигается при использовании в качестве анода электродов типа "чашка" или с микрократером, а также при уменьшении глубины кратера электрода. Воронкообразный электрод и электрод с микрократером используются при анализе микроколичеств вещества (1—5 мг), а электроды с глубоким кратером — для анализа легколетучих веществ. Электрод с выступом в кратере ограничивает "блуждание" анодного пятна и таким образом стабилизирует раз-

ряд. В качестве противоэлектрода при дуговом разряде обычно используют графитовый стержень, заточенный на усеченный конус.

При полуколичественном и особенно количественном атомно-эмиссионном спектральном анализе диэлектриков обычно применяют дуговой разряд переменного тока, отличающийся более высокой стабильностью, а анализируемое вещество разбавляют равным или бóльшим количеством графитового порошка. Добавка угольного порошка стабилизирует горение дуги, уменьшает селективность испарения летучих компонентов пробы, предотвращает выброс вещества из электродов и образование крупных капель расплава легкоплавких компонентов. Частицы вещества, изолированные графитом, образуют микрокапли, что приводит к более высокой скорости испарения вещества и тем самым к увеличению интенсивности спектральных линий.

В электроде с пробой при дуговом разряде происходит ярко выраженное фракционное испарение компонентов пробы, что хорошо отражают кривые испарения элементов, характеризующие скорость поступления вещества в разряд. Вид кривых испарения зависит от многих факторов: мощности дугового разряда, материала и формы электродов, теплофизических свойств анализируемого вещества, его количества и т. д. Вследствие этого при качественном и полуколичественном спектральном анализе обычно проводят полное испарение пробы.

Большое значение для анализа твердых диэлектрических веществ имеет химическая форма элемента в пробе и химические реакции, протекающие в ней вначале в твердой, а затем и в жидкой фазах. Характерный пример протекания химических реакций в пробе — образование труднолетучих карбидов бора, титана, железа, вольфрама и других элементов. Знание этих процессов позволяет улучшить метрологические характеристики (предел обнаружения, воспроизводимость и правильность). По кривым испарения составлены ряды летучести различных соединений элементов (табл. 3.3).

Для устранения влияния матрицы и других элементов, присутствующих в пробе, в нее, помимо угольного порошка, вводят дру-

Таблица 3.3. **Ряды летучести элементов в дуге постоянного тока (по Аренсу и Тейлору)**

Химическая форма элемента	Ряд летучести
Простые вещества	Cd > Zn > Bi > Ag > Cu > Fe > Ni > Mo > W
Сульфиды	Cd > Bi > Zn > Cu > Fe > Ni > Ag > Mo
Оксиды	Cd > Bi > Zn > Ag > Cu > Mo > Fe > Ni

гие различные добавки, что значительно облегчает эталонирование. Добавки, приводящие к протеканию в кратере электрода целенаправленных химических реакций, позволяют снизить пределы обнаружения элементов за счет перевода их в более летучие химические формы. Сюда относятся реакции хлорирования (добавка NaCl), фторирования (PbF_2, тетрафторэтилен), иодирования (NH_4I), бромирования (NaBr) и др. Наконец, матричный эффект может быть полностью устранен при разбавлении пробы той или иной добавкой не менее чем в 400 раз. В этом случае можно работать по одному набору эталонных образцов для определения элемента в различных веществах.

Помимо порошкообразных проб, в количественном анализе диэлектрических веществ, в частности шлаков, руд, иногда используют таблетки и брикеты, получаемые путем прессования порошка анализируемого вещества с добавками (угольный порошок, металлы, оксиды металлов и др.). Такая однородная проба обеспечивает высокую стабильность процессов испарения и возбуждения элементов. Иногда диэлектрические материалы перед таблетированием предварительно сплавляют с различными реагентами, взятыми в четырехкратном избытке, например со смесью B_2O_3, Li_2CO_3 и $CoCO_3$ (Co — элемент сравнения). Затем охлажденный сплав превращают в порошок и прессуют в таблетки с мелкодисперсной медью или графитом. При фотоэлектрической регистрации спектра погрешность определения многих элементов в этом случае составляет 0,5—2,0 %.

Анализ растворов спектральными методами получил широкое распространение, несмотря на неизбежные затраты времени на перевод пробы в раствор и уменьшение концентрации определяемого элемента. К преимуществам спектрального анализа растворов относятся: небольшое влияние на результаты анализа химической формы элемента; отсутствие влияния структуры пробы и неравномерности распределения в ней определяемого элемента; простота приготовления эталонных образцов (кратное разбавление растворов); устранение или резкое снижение влияния матрицы и "третьих" элементов, а также вещества электродов. Например, при работе с графитовыми электродами наблюдается резкое ослабление циановых полос в спектре, отсутствие фракционного испарения пробы.

Практически важное достоинство спектрального анализа растворов — простота введения растворов во многие виды источников излучения (искровой разряд, пламена, собственно плазма). Известно достаточно большое число способов введения растворов в плазму. Используемые из них в спектральном анализе можно выделить в две группы. Одна группа включает способы, основанные на непосредственном введении растворов в плазму. К ним относятся подача раствора в плазму в виде тонкой пленки и рас-

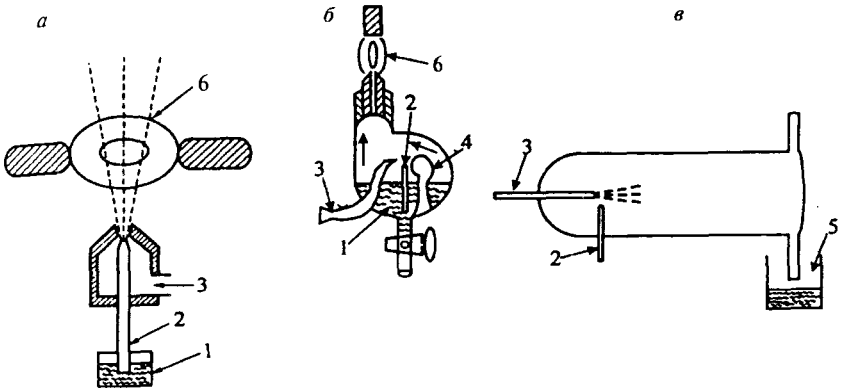


Рис. 3.8. Пневматические распылители, применяемые в спектральном анализе:
а — концентрический; *б* — угловой с распылительной камерой и внутренней емкостью; *в* — угловой с распылительной камерой. 1 — анализируемый раствор; 2 — капилляр; 3 — ввод сжатого газа; 4 — приспособление для дополнительного распыления; 5 — слив; 6 — плазма

пыление раствора в плазму в виде аэрозоля сжатым газом или ультразвуком, распыление осуществляется с помощью так называемых атомайзеров. Другая группа объединяет способы, основанные на получении сухих остатков растворов на электродах. Это выпаривание раствора на торцовой поверхности электрода и пропитка электродов раствором с последующим высушиванием.

Наиболее широкое распространение получил способ распыления растворов сжатым воздухом (рис. 3.8). Он является основным в методе фотометрии пламени, атомно-абсорбционной спектрофотометрии и при использовании плазменных источников возбуждения спектра. В атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым и дуговым возбуждением спектров применение распыления растворов ограничено по той причине, что искровой и дуговой разряды могут отклоняться от потока холодного распыляющего газа и даже, если разряд не гаснет, плазма становится нестабильной в пространстве и малоэффективной в отношении возбуждения атомов. В атомайзерах, в которых место образования аэрозоля и источник излучения разделены в пространстве (рис. 3.8 *а*, *в*) только 3—6 % мелких капелек радиусом не более 5—10 мкм попадают в плазму. Более высокую плотность аэрозоля, следовательно, и бóльшую эффективность распыления можно получить с помощью ультразвукового распылителя. Аэрозоль может быть введен в плазму и через полый электрод (рис. 3.8*б*) перпендикулярно ее оси или вдоль нее.

Основную долю аэрозоля составляет распыляющий газ, который влияет на температуру плазмы и на интенсивность спектральных линий. Например, распыление аргоном повышает температу-

ру плазмы по сравнению с распылением воздухом. Интенсивность спектральных линий зависит также от типа и конструкции распылителя, давления распыляющего газа, вязкости, плотности и поверхностного натяжения раствора, а при введении аэрозоля в искровой (дуговой) разряд также от формы, размера и материала электродов, характера разряда, концентрации и химического состава анализируемого раствора.

Расход анализируемого раствора для различных конструкций распылителей колеблется в достаточно широких пределах. Для обычных концентрических распылителей и угловых распылителей с распылительной камерой расход раствора составляет 0,4—2 мл/мин, распылители с внутренней емкостью требуют значительно меньшего расхода, 0,1—0,2 мл/мин. Известны конструкции распылителей для анализа растворов малого объема с расходом 0,01—0,02 мл/мин. Распыление растворов, особенно с помощью концентрического распылителя, позволяет вводить органические жидкости и, в частности, экстракты в электрические источники излучения и пламена. Добавление в водные растворы некоторого количества органических растворителей (обычно до 20 %), играющих роль поверхностно-активных веществ (этиловый, пропиловый спирты и др.), снижает их вязкость и поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению капелек аэрозоля, а следовательно, и к увеличению интенсивности спектральных линий.

Способ введения тонких пленок жидкости в плазму применяется только в сочетании с электрическими источниками излучения, в основном с искровыми, при дуговом разряде имеет место сильный нагрев электродов, что приводит к быстрому пересыханию пленки. К преимуществу спектрального анализа тонких пленок растворов относятся простота эксперимента и возможность работы с небольшими объемами растворов. Пределы обнаружения элементов при этом способе относительно низкие, 10^{-3}—10^{-5} %, воспроизводимость результатов удовлетворительная, 3—5 %.

Для введения растворов этим способом применяют фульгураторы различных конструкций, вращающийся и пористый электроды (рис. 3.9). В фульгураторах подача раствора на поверхность электрода осуществляется под действием капиллярных сил (см. рис. 3.9 *а*, *б*). Их изготавливают из металла, тефлона или плексигласа. Они вмещают 2—15 мл анализируемого раствора. Вращающийся дисковый электрод (см. рис. 3.9 *в*) подает в разряд тонкую пленку жидкости (толщина 0,01—0,02 мм) за счет смачивания его поверхности. Диски изготовляют из графита или меди, они имеют диаметр от 10 до 50 мм. Вращение диска осуществляется мотором со скоростью 4—15 об/мин. Количество раствора, попадающего в зону разряда, колеблется в пределах 0,2—6 мл/с. Значительным преимуществом вращающегося электрода является возможность подачи вязких органических жидкостей (нефть,

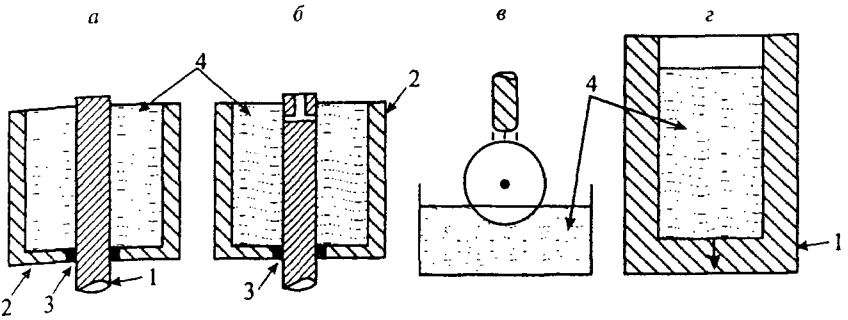


Рис. 3.9. Электроды для введения тонких пленок жидкостей в плазму:
а, б — фульгураторы; *в* — вращающийся электрод; *г* — пористый электрод; 1 — электрод; 2 — чашка фульгуратора; 3 — уплотняющая прокладка; 4 — анализируемый раствор

смазочные материалы, нефтепродукты). В пористом графитовом электроде (см. рис. 3.9*г*) анализируемый раствор (0,3—0,4 мл) просачивается через поры дна толщиной 0,5—1,0 мм, при этом на нижней наружной поверхности образуется пленка, вещество которой поступает в разряд. Противоэлектрод — графитовый стержень, заточенный на усеченный конус. Преимущество пористого электрода заключается в малом объеме используемой пробы, простоте его изготовления и возможности анализировать с его помощью малолетучие и вязкие органические жидкости, такие как нефть и нефтепродукты.

Способы введения жидкости в разряд, основанные на получении тонких пленок на поверхности электрода, были применены для определения некоторых элементов в элементоорганических соединениях атомно-эмиссионным спектральным методом, например для определения кремния в мономерных и полимерных кремнийорганических соединениях. Пробу элементоорганического соединения растворяют в подходящем органическом растворителе и после охлаждения раствора ниже температуры вспышки его вводят в искровой разряд. Воспроизводимость этих методов анализа, позволяющих исключить стадию предварительной минерализации элементоорганического вещества, характеризуется относительным стандартным отклонением 0,04.

Анализ газов. Атомно-эмиссионный спектральный анализ газов обычно проводится для решения таких практических задач, как определение содержания газа в металлах (азот, кислород, водород); определение состава смесей газов (CO_2, CO, инертные газы, водород, кислород, азот); определение содержания металлов в газах, присутствующих в виде взвешенных частиц или в виде газообразных соединений.

Элементы, образующие газы, имеют высокие потенциалы ионизации и их последние линии находятся в малодоступной вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Поэтому для регистрации спектра используют специальные вакуумные спектрографы, имеющие высокие пределы обнаружения, например спектрограф ДФС-29 (рабочий диапазон длин волн 50—400 нм), или работают со спектральными линиями в видимой области. Другая трудность анализа газовых смесей связана с различием потенциалов возбуждения их компонентов, вследствие чего возникает сложность определения относительно трудновозбудимых элементов на фоне больших количеств более легко возбудимых компонентов. В ряде случаев это препятствие устраняется при введении в пробу подходящих буферных газов, например аргона.

Спектральный анализ газовых смесей обычно проводят в термодинамически неравновесной плазме с высокой электронной температурой при пониженном давлении (до 10^{-2}—10^{-3} мм рт. ст.). Для возбуждения спектра применяют высокочастотный разряд (20—30 МГц), импульсный искровой разряд высокой мощности (газоразрядные трубки с периодическим наполнением или проточные), тлеющий разряд в полом катоде.

3.1.5. Спектральные приборы. Способы регистрации спектра

Спектральный прибор разделяет в пространстве поступающее в него полихроматическое излучение плазмы на монохроматические составляющие (рис. 3.10) при помощи диспергирующего устройства — призмы или дифракционной решетки. В призменном приборе расходящийся пучок лучей после прохождения света через щель S поступает в коллиматорный объектив L_1, где собирается в параллельный пучок лучей. Далее, проходя через призму D, лучи преломляются, причем в различной степени в зависимости от длины волны, и затем фокусируются камерным объективом L_2 на фокальной плоскости камерного объектива Q. На этой поверхности получается набор монохроматических изображений щели S, то есть спектр.

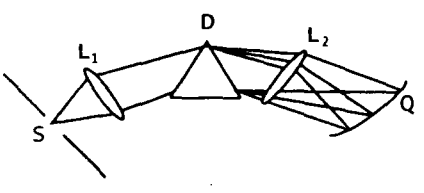


Рис. 3.10. Оптическая схема призменного спектрографа:

S — входная щель; L_1 — коллиматорный объектив; L_2 — камерный объектив; D — призма; Q — фокальная плоскость камерного объектива

Для регистрации излучения на поверхности Q применяются фотопластинка или фотопленка — фотографическая регистрация спектра, фотоэлемент или фотоумножитель — фотоэлек-

трическая регистрация, окуляр для визуального наблюдения спектра — визуальная регистрация. Соответственно спектральными приборами являются: в первом случае — *спектрографы*, во втором — *квантометры* или *спектрометры*, в третьем — *спектроскопы*, *стилометры* и *стилоскопы*.

В дифракционном спектральном приборе в качестве диспергирующего элемента используется дифракционная решетка (рис. 3.11). В этом случае разложение излучения на монохроматические составляющие происходит за счет того, что угол дифракции (угол между нормалью к решетке и направлением исходящего от решетки луча) зависит от длины волны.

Способность спектрального прибора разделять в пространстве излучение различных длин волн может характеризоваться линейной дисперсией $T = dl/d\lambda$ (l — расстояние между двумя близлежащими линиями в спектре, λ — длина волны, нм) или обратной дисперсией (просто дисперсия) $1/T = d\lambda/dl$. Первая величина характеризует расстояние, выраженное в миллиметрах, приходящееся в спектре на один нанометр, вторая — обратную величину, а именно, число нанометров на один миллиметр, что более удобно практически. Для призменных приборов среднего класса (ИСП-30, ИСП-51) обратная дисперсия уменьшается в сторону более коротких длин волн, изменяясь в пределах от 10 до 0,1 нм/мм. Дисперсия спектральных приборов с дифракционной решеткой значительно лучше, чем призменных, постоянна в пределах одного порядка и тем меньше, чем больше штрихов приходится на один миллиметр решетки. С увеличением порядка спектра линейная дисперсия дифракционной решетки возрастает (при этом обратная дисперсия уменьшается).

Другой характеристикой спектрального прибора является его разрешающая способность. Разрешающая способность спектрального прибора для всего диапазона длин волн, в котором он может быть использован, характеризуется дисперсионной кривой (рис. 3.12), которая представляет собой зависимость обратной дисперсии (или другой характеристики разрешающей силы прибора) от длины волны. Разрешающая способность спектральных приборов с дифракционной решеткой значительно лучше, чем призменных, особенно в длинноволновой области спектра. Из рис. 3.12 видно, что для работы в ви-

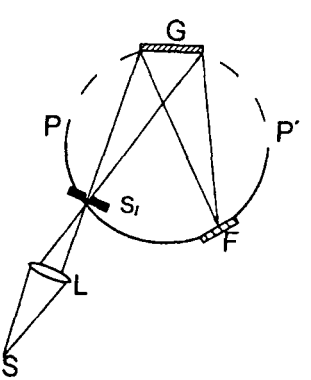


Рис. 3.11. Оптическая схема дифракционного спектрографа:

S — источник излучения; L — конденсор; S_1 — входная щель; G — дифракционная решетка; F — фотопластинка; PP' — фокальная плоскость

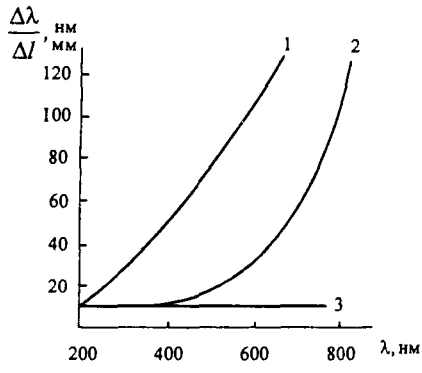


Рис. 3.12. Дисперсионные кривые:
1 — спектрографа ИСП-30, ультрафиолетовая область спектра, кварцевая оптика; 2 — спектрографа ИСП-51, видимая область спектра, стеклянная оптика; 3 — дифракционного спектрографа ДФС-3, 1200 штрих/мм

димой области спектра более целесообразно выбрать спектрограф ИСП-51, чем ИСП-30, если отсутствует дифракционный спектрограф. Выделяют спектральные приборы с малой, средней и большой дисперсией (ДФС-3).

На разрешающую способность спектрального прибора, кроме диспергирующей системы, влияют другие факторы, например зернистость фотоэмульсии.

Еще одна характеристика спектрального прибора — это светосила L, показывающая эффективность использования им падающего излучения. Количественное выражение светосилы определяется типом регистрирующего устройства. Фотопластинка регистрирует освещенность E, а фотоэлемент — световой поток Φ. Освещенность — световой поток, приходящийся на единицу поверхности: $E = \Phi/S$ (Вт/см^2). Соответственно для фотографической регистрации важна светосила прибора по освещенности L_0:

$$L_0 = E/B = \Phi/B \cdot S$$

где B — яркость источника излучения.

При фотоэлектрической регистрации спектра важна светосила спектрального прибора по световому потоку L_n:

$$L_n = \Phi/B$$

В спектрах, полученных на приборах с большой разрешающей способностью, за счет ослабления фона можно обнаружить слабые спектральные линии и снизить таким образом предел обнаружения элемента в несколько раз. Призменные и дифракционные спектральные приборы при равном относительном отверстии камерного объектива $D/F_к$, (где D — диаметр объектива, $F_к$ — его фокусное расстояние) имеют примерно равную светосилу.

Практически важной характеристикой спектральных приборов, определяющей их аналитические возможности, является спектральный диапазон прибора. Спектральным диапазоном прежде всего руководствуются при выборе прибора для решения той или иной конкретной задачи анализа.

Для визуального атомно-эмиссионного спектрального анализа (диапазон длин волн 400—700 нм) используются стилоскопы (СЛ-3, СЛ-11А) и стилометры (СТ-7). С их помощью проводят качественный, полуколичественный и количественный (стилометры) экспресс-анализ металлов и сплавов. Дисперсия оптики стилоскопов и стилометров достаточна, чтобы можно было работать со сложным спектром сталей. К недостаткам визуальной спектроскопии следует отнести невысокую точность определений, узкий диапазон используемого спектра, ограниченный круг определяемых элементов и часто высокие пределы обнаружения.

Приборы с фотографической регистрацией спектра — спектрографы отличаются по используемому диапазону спектра и типу диспергирующего узла. Выделяют призменные приборы со стеклянной оптикой для видимой области спектра 400—1000 нм (ИСП-51, ИСП-53), с кварцевой оптикой для ультрафиолетовой области 200—700 нм (ИСП-30), для вакуумного ультрафиолетового излучения 50—400 нм (ДФС-29) с кварцевой оптикой и дифракционной решеткой. Имеются также призменные спектрографы для широкого диапазона спектра со сменной стеклянной и кварцевой оптикой (КС-55, КСА-1) или дифракционные спектрографы аналогичного назначения (СТЭ-1, ДФС-3, ДФС-13, ДФС-8). Преимуществом фотографической спектроскопии является возможность проведения качественного и количественного анализа пробы на большое число элементов. Недостатки — длительность анализа и невысокая точность определений.

Спектральные приборы с дифракционной решеткой высокой разрешающей способности (1200 штрихов на 1 мм) и с фотоэлектрической регистрацией отличаются широким охватом спектральной области (ДФС-10, ДФС-31). В фокальной области вогнутой дифракционной решетки таких приборов помещены юстируемые выходные щели (32 щели у ДФС-10), за которыми расположены измерительные каналы с фотоумножителями и накопительными конденсаторами (12 каналов ДФС-10). При измерениях сравнивают заряды конденсаторов, накопленные в различных каналах во время экспозиции. Такие приборы называются спектрографами прямого отсчета или квантометрами. К их недостаткам следует отнести высокую стоимость и сложность обслуживания. Преимущество — возможность проведения экспресс-анализа металлов и сплавов на несколько элементов одновременно при относительной стандартной ошибке единичного определения 0,01—0,02, время анализа 3—5 мин.

3.1.6. Качественный и полуколичественный анализ. Предел обнаружения

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ заключается в идентификации спектральных линий в спектре пробы с помощью дисперсионной кривой спектрального прибора,

таблиц спектральных линий элементов или специальных атласов. Так как атомный линейчатый спектр каждого элемента является характеристичным по своей природе, то принадлежность той или иной линии спектра пробы тому или иному элементу однозначна, если исключено наложение спектральной линии другого элемента с близкой длиной волны. Вероятность такого наложения близка к нулю при достаточной точности измерения длины волны.

Измерение длины волны спектральной линии и ее последующая идентификация могут быть выполнены двумя способами: 1) по спектру сравнения; 2) по дисперсионной кривой спектрального прибора. В первом случае проводится сравнение положения искомой спектральной линии в спектре пробы относительно спектра железа. При этом пользуются таблицами спектральных линий, в которых приведены линии спектров различных элементов, или планшетами из атласа со спектром железа (железо выбрано потому, что его линии содержатся во всей области спектра, которая используется в спектральном анализе).

На планшетах атласа спектральных линий приведена фотография полного спектра железа, выше которого вертикальными штрихами отмечены положения относительно него ярких линий элементов с указанием точных длин волн, типа линии (дуговая, искровая) и их относительной интенсивности. В нижней части нанесена линейная шкала, которая облегчает выбор необходимого участка планшета атласа и позволяет построить приблизительную дисперсионную кривую спектрографа.

Качественный анализ по спектру сравнения проводится следующим образом. На фотопластинке фотографируют спектр пробы, спектр электродов (для проверки их чистоты) и по обе стороны от них спектры железа, используя для этого диафрагму Гартмана (ее описание дано в разд. 3.1.10), чтобы избежать взаимного смещения спектров (рис. 3.13). На фотопластинке фотографируют также линейную шкалу прибора. С помощью спектропроектора (ДСП-1, SP-2 и другие) точно совмещают участок спектра железа фотопластинки с соответствующим участком спектра железа планшета атласа, при этом исследуемая спектральная линия в спектре пробы совмещается с той или иной спектральной линией того или иного элемента на планшете. В отсутствие спектропроектора идентификация спектральных линий может быть произведена с помощью компаратора (ИЗА-2) или измерительного микроскопа (МИР-12). В этом случае, зная характерные группы линий в спектре железа, можно быстро находить нужный участок в спектре железа фотопластинки. С помощью измерительного микроскопа и соответствующего участка спектра железа атласа можно определить длину волны исследуемой спектральной линии с точностью до 0,01 нм и затем идентифицировать ее. Считая, что на

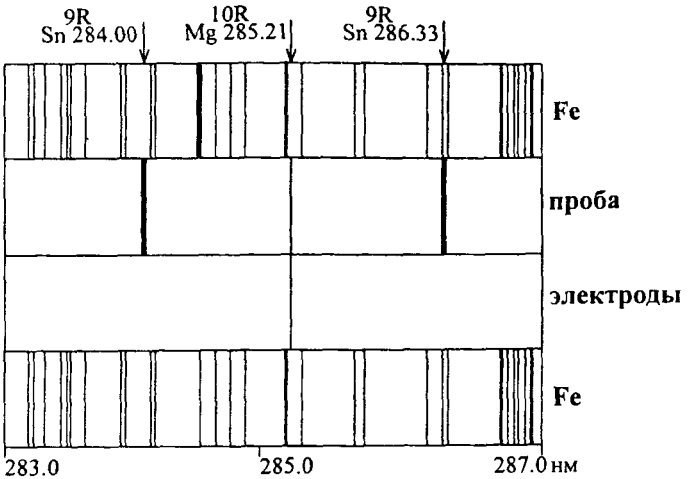


Рис. 3.13. Качественный анализ по спектру сравнения

узком участке спектра линейная дисперсия спектрального прибора постоянна, искомую длину волны λ_x рассчитывают по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 - \frac{n_1 - n_x}{n_1 - n_2} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)$$

где n_1 и n_2 — отсчеты измерительного прибора для спектральных линий железа с длинами волн λ_1 и λ_2; n_x — отсчет для искомой спектральной линии, лежащей внутри интервала λ_1—λ_2, этот интервал должен быть по возможности минимальным.

Другой способ идентификации спектральных линий элементов — по предварительно построенной дисперсионной кривой спектрального прибора проводится в случае фотоэлектрической и визуальной регистрации спектра.

Среди большого разнообразия задач качественного анализа можно выделить два крайних случая: 1) о составе пробы ничего не известно, то есть необходим полный качественный состав пробы; 2) при известном составе матрицы необходимо проверить присутствие в ней одного или нескольких элементов. Первый случай — сложная, по сути исследовательская, задача. Для выполнения такого анализа необходимо создать благоприятные условия для качественного обнаружения всех элементов пробы. Это трудно осуществить по одному спектру: элементы пробы могут резко различаться по потенциалам возбуждения их спектральных линий, значит, необходимы различные источники возбуждения и разные области спектра, кроме того, в силу разной сложности спектров элементов требуются спектральные приборы с различ-

ной дисперсией и т. д. Второй тип задач решается значительно проще, однако и здесь возможны трудности, например, матрица пробы представлена *d*- и *f*-элементами (железо, никель, редкоземельные элементы, торий и др.), значит, необходимы приборы с большой дисперсией, если анализируется органическое вещество, то требуется предварительное озоление пробы и т. д.

При качественном атомно-эмиссионном спектральном анализе идентификация элементов проводится по последним спектральным линиям. "Последней" называется спектральная линия, которая при уменьшении количества (концентрации) элемента исчезает в спектре последней при данном способе возбуждения спектра. Для пламен и дуговых источников возбуждения последними, то есть наиболее яркими, обычно являются спектральные линии резонансной серии, соответствующие переходу электрона с ближайшего возбужденного уровня на невозбужденный. Понятие "последняя спектральная линия" тесно связано с пределом обнаружения элемента в пробе.

Для определения предела обнаружения необходимо зафиксировать минимальный аналитический сигнал (предельный — $a_{\text{пред}}$) и затем по градуировочному графику найти соответствующее ему минимальное предельное количество (концентрацию) элемента ($x_{\text{пред}}$). При фотографической регистрации спектра аналитическим сигналом является абсолютное (S) или относительное (ΔS) почернение спектральной линии. Абсолютное почернение спектральной линии равно логарифму отношения интенсивностей падающего (I_0) на фотопластинку и прошедшего через нее (I) светового потока, то есть $S = \lg I_0/I$. Относительное почернение равно разности почернений спектральной линии определяемого элемента и спектральной линии элемента сравнения: $\Delta S = S_{\text{опр}} - S_{\text{ср}}$. Так как атомно-эмиссионные спектры обычно имеют достаточно интенсивный сплошной фон, то иногда в качестве линии сравнения используют фон спектра, зарегистрированный вблизи с аналитический линией определяемого элемента. При равномерном сплошном фоне в первом приближении можно считать, что почернение фона, измеренное на месте спектральной линии определяемого элемента в случае ее отсутствия ($S_{\text{фон}}$), и почернение фона рядом с ней равны. Тогда $a_{\text{хол}} = S_{\text{фон}}$, где $a_{\text{хол}}$ — холостой сигнал, соответствующей линии, расположенной рядом с аналитической спектральной линией в спектрах стандартных образцов определяемого элемента.

При хорошей воспроизводимости метода ($S_r = 0{,}1$) минимальный предельный аналитический сигнал можно рассчитать по формуле:

$$a_{\text{пред}} = a_{\text{хол}} + 2u\sigma_{\text{хол}} \text{ или } S_{\text{пред}} = S_{\text{фон}} + 2u\sigma_{\text{фон}}$$

где u — параметр нормированного нормального распределения (для двусторонней вероятности $P = 0{,}95$, $u = 1{,}96$); $\sigma_{\text{хол}}$ — абсо-

лютная стандартная погрешность результатов измерения холостого сигнала (фона) при $n > 20$. Для выборки из малого числа вариант ($n \leqslant 20$) в расчетах используют параметры t-распределения.

Абсолютные пределы обнаружения атомно-эмиссионным спектральным методом твердых диэлектриков составляют 10^{-6}—10^{-8} г, то есть достаточно низки, поэтому для анализа требуется всего несколько миллиграммов пробы при относительных пределах обнаружения 10^{-3}—10^{-5} %. В случае метода, основанного на анализе сухого остатка раствора на поверхности медного электрода, абсолютные пределы обнаружения снижаются до 10^{-7}—10^{-9} г. Если по условиям метода необходимы большие количества пробы (пневматическое распыление растворов, фульгураторы), то абсолютный предел обнаружения возрастает до 10^{-5}—10^{-6} г и здесь более показателен относительный предел обнаружения. Предел обнаружения тем ниже, чем слабее фон спектра и чем меньше его флуктуации, то есть необходимо стремиться к увеличению отношения аналитического сигнала к фону и улучшению стабильности источника излучения спектра.

Полуколичественные методы спектрального анализа позволяют определять элементы с точностью до 10—20 %. Они применяются на практике в тех случаях, когда экспрессность важнее точности результатов: при сортировке металлов и сплавов на металлургических и машиностроительных заводах, при поиске и разведке полезных ископаемых и т. д. Отдельные признаки полуколичественного анализа имеются и в самом качественном анализе, так как в атласах спектральных линий для каждой спектральной линии элемента указана ее интенсивность в условных единицах, что позволяет определять порядок величины концентрации. Точность этого метода полуколичественного анализа низкая, так как здесь не учитываются матричный эффект, влияние "третьих" элементов, способ возбуждения разряда и другие условия анализа. Известно большое число методов полуколичественного анализа.

3.1.7. Количественный анализ

Интенсивность спектральной линии (I) зависит от концентрации элемента в пробе (C). В соответствии с выражениями 3.2, 3.3 и 3.4 (см. разд. 3.1.1), если все их члены, кроме концентрации атомов элемента в основном состоянии (N_0) в плазме, являются постоянными при данных условиях, можно считать, что

$$I = K' N_0 \qquad (3.5)$$

где K' — результирующая константа.

Концентрация атомов в основном состоянии пропорциональна концентрации элемента в пробе, то есть $N_0 = K''C$, так как доля атомов в возбужденном состоянии обычно незначительна и не превышает сотых долей процента даже для легковозбудимых элементов при температурах дугового разряда. Тогда

$$I = K'K''C \tag{3.6}$$

Этот простейший вид зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации проявляется в области низких концентраций элемента в пробе ($\leqslant n \cdot 10^{-4}$ %) и практически реализуется в методе фотометрии пламени. При больших содержаниях элемента в плазме протекает процесс самопоглощения излучения, особенно резонансного, в источнике света, что приводит к искривлению градуировочного графика. Влияние многих других связанных с плазмой факторов на интенсивность спектральной линии — ионизация, скорость поступления атомов элемента в плазму и их диффузия из нее, степень и скорость диссоциации соединений элемента, вторичные химические процессы в плазме и т. д. — сильно сказывается на погрешности величины концентрации, рассчитываемой по интенсивности спектральной линии, что соответственно затрудняет разработку абсолютных методов спектрального анализа.

Существующие количественные методы основаны на использовании эмпирического выражения (3.4) в его логарифмической форме:

$$\lg I = b \lg C + \lg a \tag{3.7}$$

Выражение (3.7) является уравнением прямой, она строится по эталонным образцам.

Более точные результаты могут быть получены при введении в эталоны и пробы равных концентраций элемента сравнения и использовании вместо абсолютной относительной интенсивности спектральной линии $I_{отн}$ ($\lg I_{отн} = \lg I/I_{ср}$), тогда получаем общее аналитическое выражение:

$$\lg I_{отн} = b' \lg C + \lg a' \tag{3.8}$$

Спектральные линии определяемого элемента и элемента сравнения в этом случае должны быть гомологичными. *Гомологичными* называются спектральные линии двух элементов с близкими потенциалами ионизации. Относительная интенсивность гомологичных линий мало зависит от условий возбуждения спектра и свойств фотопластинки. Конкретные формы выражений (3.7) и (3.8) определяются способом регистрации спектра, они описаны ниже, в разд. 3.1.9—3.1.11.

Практические зависимости абсолютной или относительной интенсивности от концентрации определяемого элемента в пробе могут быть получены различными способами.

В методе трех эталонов для построения градуировочного графика используют минимум три эталонных образца, близких по химическому составу и физическим свойствам к пробе. Спектры эталонов и проб должны быть получены практически одновременно, например на одной фотопластинке в случае фотографической регистрации. Число эталонных образцов определяется интервалом определяемых концентраций и требуемой точностью результатов анализа. При построении графика значения логарифмов концентраций и интенсивностей откладывают на осях координат в одинаковом масштабе. Если градуировочный график имеет искривление, то в этой области число экспериментальных точек должно быть увеличено. Преимуществом метода трех эталонов является его простота и достаточная точность результатов, недостатком — большой расход эталонных образцов, длительность и трудоемкость определений, особенно при анализе единичных проб.

Метод постоянного графика применяется для анализа близких по составу серий проб. График строится заранее с использованием большого числа каждого эталона. График служит длительное время, его проверка проводится по контрольному эталонному образцу, спектр которого регистрируют вместе с каждой новой серией проб. Чаще всего наблюдается сдвиг градуировочного графика. Этот метод наиболее часто используется при фотоэлектрической регистрации и работе на квантометре или спектрометре, вычислительные системы которых автоматически корректируют положение градуировочного графика.

Если состав пробы неизвестен, сложен или изготовление эталонных образцов затруднено, то применяется *метод добавок*. Метод добавок также часто используют для определения содержания примеси определяемого элемента в веществе, которое является основой для приготовления эталонных образцов.

Точность спектрального количественного анализа зависит от характера регистрации спектра, сложности состава проб, их агрегатного состояния, а также от уровня определяемых концентраций. Наиболее точными для определения больших и средних концентраций элементов являются спектральные методы с фотоэлектрической регистрацией, точность до 1—2 %, далее следуют методы с фотографической регистрацией, точность 5—10 %, и, наконец, с визуальной, ~10 %. При определении низких концентраций порядка 10^{-2}—10^{-4} % точность фотоэлектрических методов спектрального анализа ухудшается и приближается к точности фотографических методов.

Наименьшие погрешности спектрального анализа при всех видах регистрации достигаются при анализе металлов и растворов. Однако следует иметь в виду, что в случае твердых проводящих проб погрешность анализа в значительной степени зависит от наличия адекватных стандартных образцов. При анализе же растворов приготовление эталонов не представляет трудностей. Спектральный анализ порошкообразных диэлектрических материалов, особенно сложного состава (стекло, шлаки, горные породы и т. д.), дает наименьшую точность, которая даже при фотоэлектрической регистрации спектра составляет 4—5 %.

Наиболее быстродействующие визуальный и фотоэлектрический методы, где время одного определения составляет несколько минут. Кроме того, фотоэлектрический метод позволяет выполнять быстрое одновременное определение многих элементов. При фотографической регистрации спектра (в лучших вариантах анализа) десять элементов могут быть определены минимум за 25—30 мин.

Среди других характеристик методов анализа важное значение имеет их экономичность. Так, стоимость одного квантометра примерно в шесть раз выше стоимости целой спектрографической лаборатории. Дорого обходятся эксплуатация и ремонт фотоэлектрической аппаратуры, кроме того, для ее обслуживания требуются высококвалифицированные специалисты. Однако высокая точность, большая скорость и хорошая надежность результатов спектрального анализа, получаемых при работе с квантометрами и спектрометрами, быстро окупают их высокую стоимость и дают в итоге большой экономический эффект, особенно при аналитическом контроле производства металлов и сплавов.

3.1.8. Химико-спектральные методы анализа

Химико-спектральные методы анализа применяются главным образом для определения микропримесей, то есть когда содержание элементов в пробе составляет менее 10^{-2} %. Развитие отраслей производства, основанных на использовании чистых и особо чистых веществ или материалов — полупроводников, люминофоров, жаропрочных и химически стойких металлов и сплавов, особо чистых реактивов, волоконной оптики, а также возросшие требования к контролю окружающей среды все острее вызывают необходимость снизить пределы обнаружения многих элементов до 10^{-6}—10^{-9} %. Так как прямые методы спектрального анализа имеют пределы обнаружения порядка 10^{-3}—10^{-5} %, то распространение получают атомно-эмиссионные спектральные методы с предварительным концентрированием элементов физическими, физико-химическими и чисто химическими методами.

Концентрирование может быть абсолютным, относительным или тем и другим одновременно. Абсолютное концентрирование достигается путем полного перевода определяемого элемента из максимально возможной массы пробы ($m_{пр}$) в минимально возможную массу концентрата ($m_к$), которые связаны коэффициентом обогащения $K_{об}$:

$$K_{об} = m_{пр}/m_к \tag{3.9}$$

Масса концентрата лимитирована минимальным количеством вещества, необходимого для выполнения спектрального определения. Так, доступная для анализа масса концентрата, получаемая при испарении вещества из кратера графитового электрода, должна составлять $n \cdot 10^{-2}$ г. Величина коэффициента обогащения в первую очередь зависит от возможности увеличения массы исходной пробы. При анализе жидкостей и органических веществ (водные растворы, органические растворители, биологические объекты) несложно добиться концентрирования, масса исходной пробы может достигать 10—100 г и при коэффициенте обогащения 10^3—10^4, при этом предел обнаружения может быть снижен до 10^{-6}—10^{-4} %. В случае анализа дорогостоящих и сложных для концентрирования проб исходная масса редко превышает один грамм, и здесь выйти из затруднения можно или путем снижения массы концентрата, или путем использования метода анализа с более низкими пределами обнаружения.

Коэффициент обогащения может быть выражен также формулой:

$$K_{об} = \frac{C_{мин,\ пр} \cdot \alpha}{C_x} \tag{3.10}$$

где $C_{мин,\ пр}$ — предел обнаружения элемента при прямом спектральном анализе; C_x — концентрация элемента в пробе, подлежащая определению; α — отношение предела обнаружения в концентрате к пределу обнаружения в пробе.

Объединяя формулы (3.9) и (3.10) и учитывая выход примеси β или степень извлечения, то есть долю примеси, перешедшей из пробы в концентрат, получим уравнение для расчета массы исходной пробы анализируемого вещества ($m_{пр}$):

$$m_{пр} = \frac{C_{мин,\ пр} \cdot m_к \cdot \alpha}{C_x \cdot \beta} = \frac{K_{об} \cdot m_к}{\beta} \tag{3.11}$$

Формула (3.11) учитывает также изменение предела обнаружения элемента при переходе от пробы к концентрату. Если при спектральном анализе концентрата предел обнаружения улучшается, то α снижается и, следовательно, уменьшается исходная масса

пробы. Уменьшение β приводит, наоборот, к увеличению массы пробы. Массу пробы, рассчитанную по формуле (3.11), на практике увеличивают примерно в 2—3 раза, чтобы избежать большой погрешности определения.

Относительное концентрирование заключается в отделении анализируемого элемента (элементов) от элементов матрицы, мешающих его определению или ухудшающих его предел обнаружения. Оно характеризуется коэффициентом концентрирования F:

$$F = \frac{\beta \cdot m_{пр}}{m_м} \tag{3.12}$$

где $m_м$ — масса матрицы после концентрирования.

Если $m_м$ равна $m_к$, то

$$F = \beta \cdot K_{об} \tag{3.13}$$

Концентрирование обычно упрощает и делает универсальным эталонирование, так как независимо от состава пробы анализируется один и тот же концентрат. Однако неизбежные потери определяемого элемента при концентрировании снижают точность анализа. Кроме того, на результаты химико-спектрального анализа влияют загрязнения концентрата примесями определяемого элемента в используемых реактивах, посуде и окружающей атмосфере. Загрязнение концентрата определяемыми элементами устанавливают путем проведения контрольного опыта.

Из физических методов разделения в атомно-эмиссионной спектроскопии наиболее широко используют испарение (дистилляцию), а также кристаллизацию и перекристаллизацию. К химическим и физико-химическим методам, между которыми часто трудно провести четкие границы, относятся озоление, экстракция, осаждение и соосаждение и др.

Воспроизводимость определений химико-спектральными методами составляет 15—30 %. Анализ довольно длительный, главным образом из-за необходимости проведения операций концентрирования.

Вопросы и задачи

1. Охарактеризуйте основные области шкалы электромагнитных колебаний по длинам волн и частотам. Каковы физические особенности каждой из них и как называются методы спектрального анализа, в которых они используются?

2. Рассчитайте частоту электромагнитных колебаний (в герцах) для дублета спектральных линий калия 766,5 и 769,9 нм, если скорость света равна $3 \cdot 10^{10}$ см/с.

3. Запишите в виде системы термов резонансный дублет спектральных линий рубидия: 730,0 и 794,8 нм.

4. В чем различия атомных спектров испускания и поглощения? Чем обусловлены эти различия?

5. Охарактеризуйте разновидности атомных спектров испускания элементов. Чем определяется число линий в атомных спектрах испускания элементов?

6. Что такое термодинамически равновесная плазма? Охарактеризуйте все виды процессов, протекающих в плазме, и факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий.

7. Приведите классификацию методов атомно-эмиссионного спектрального анализа в зависимости от источников излучения и способа регистрации спектра. Назовите области применения этих методов, их преимущества и недостатки.

8. Расскажите о способах введения проб в плазму. Как проводится пробоподготовка в спектральном анализе?

9. Какие существуют способы введения растворов в плазму? Дайте их сравнительную характеристику.

10. В чем сущность качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа? Охарактеризуйте два способа проведения качественного анализа.

11. Определите длину волны линии λ_x в спектре пробы, расположенной относительно спектра железа между двумя его спектральными линиями $\lambda_1 = 288{,}37$ нм и $\lambda_2 = 288{,}08$ нм. Положения спектральных линий — искомой λ_x и спектральных линий железа λ_1 и λ_2, найденные с помощью измерительного микроскопа, соответственно равны: $n_x = 0{,}41$; $n_1 = 0{,}72$; $n_2 = 0{,}30$. Идентифицируйте элемент в пробе с помощью таблиц или атласа спектральных линий.

12. Каковы способы полуколичественного спектрального анализа?

13. Охарактеризуйте количественный спектральный анализ и особенности его при различных способах регистрации спектра.

14. Вычислите абсолютный и относительный пределы обнаружения кадмия в пробе, если почернения спектральной линии кадмия с фоном для минимального по концентрации эталона равны 0,40; 0,42; 0,44 и 0,41, а почернения фона, измеренные рядом с линией кадмия, соответственно равны 0,34; 0,32; 0,33 и 0,35. Концентрация кадмия в минимальном эталоне 0,001 %. Почернения этой же спектральной линии кадмия, измеренные для двух других эталонов с концентрациями кадмия 0,002 и 0,003 %, равны 0,53 и 0,61. Почернение фона для второго и третьего эталонов можно считать таким же, как и для первого. Масса пробы во всех случаях 20 мг.

15. Дайте сравнительную метрологическую и аналитическую характеристику двух наиболее распространенных атомно-эмиссионных спектральных методов.

16. Что такое химико-спектральные методы анализа? Дайте классификацию методов абсолютного и относительного концентрирования элементов.

17. Рассчитайте минимальную массу пробы природной воды (в граммах), необходимую для проведения химико-спектрального анализа, если она содержит предположительно 10^{-7} % цинка. Предел обнаружения цинка в концентрате $5 \cdot 10^{-4}$ %, масса концентрата 10 мг, выход цинка 90 %.

18. Укажите преимущества и недостатки основных методов концентрирования элементов при химико-спектральных определениях.

19. Каковы основные виды загрязнений и потерь определяемых элементов в химико-спектральном анализе?

20. Предложите возможный вариант методики спектрального определения меди в сульфиде цинка при ее содержании порядка $n \cdot 10^{-4}$ % и относительной погрешности анализа $\leqslant 0{,}05$.

3.1.9. Визуальный атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод основан на визуальном изучении спектра анализируемого вещества, наблюдаемого через окуляр спектрального прибора. Идентифицируя линии в спектре, определяют качественный состав вещества, а оценивая их относительные интенсивности, проводят полуколичественный и количественный анализ. Визуальный спектральный анализ отличается простотой техники эксперимента, экспрессностью и наглядностью, немаловажна и невысокая стоимость аппаратуры. К недостаткам визуального метода следует отнести субъективный характер оценки спектра, высокие пределы обнаружения элементов, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, и низкую воспроизводимость определений.

Отношение максимальной яркости, наблюдаемой глазом, к минимальной, находящейся на пороге чувствительности, достигает $n \cdot 10^{-6}$. Правильное восприятие излучения различной яркости в широком ее диапазоне не обеспечивается посредством совокупности процессов, происходящих в зрительном аппарате. Глаз человека воспринимает излучение в видимом диапазоне спектра 370—700 нм, при этом восприятие лучей с разной длиной волны дает ощущение цвета. Излучение за пределами диапазона 390—700 нм глазом не ощущается, однако и в пределах видимого участка спектра чувствительность глаза к различным длинам волн неодинакова. Максимум ее приходится на область около 570 нм.

Наиболее яркие спектральные линии ряда элементов расположены в областях спектра, где глаз имеет низкую чувствитель-

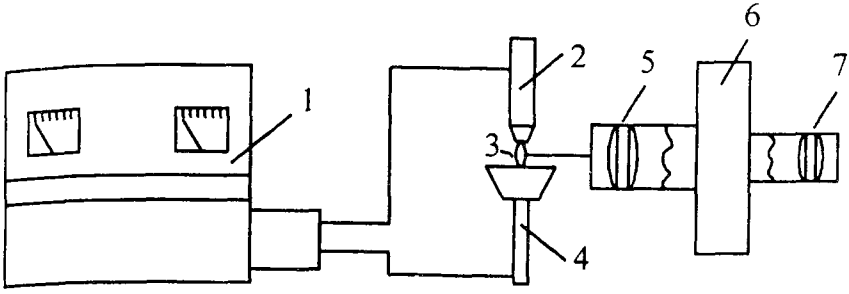


Рис. 3.14. Схема установки для визуального эмиссионного спектрального анализа:
1 — генератор разряда; 2 — противоэлектрод; 3 — искра; 4 — фульгуратор; 5 — объектив стилометра; 6 — стилометр; 7 — окуляр стилометра

ность, и их наблюдение следует заканчивать после полной адаптации зрения (приспособление глаза улавливать небольшие различия в яркости), т. е. только после того, как удастся различить другие близлежащие спектральные линии. Схема установки для визуального анализа приведена на рис. 3.14. При помощи генератора между противоэлектродом и фульгуратором возбуждается искровой разряд. Полихромное излучение попадает в объектив спектрального прибора, который преобразует его в спектр посредством системы призм. Спектр наблюдают в окуляр спектрального прибора, обычно используют стилоскопы (СЛ-11А) или стилометры (СТ-7).

Исследуемый раствор помещают в сосуд фульгуратора (рис. 3.15). Электрод с каналами для поступления раствора на его поверхность герметично вставляется в сосуд фульгуратора при помощи резиновой прокладки. Поскольку при визуальном методе наблюдение спектра занимает длительное время, то, если анализируют раствор, источник излучения должен иметь минимальную тепловую мощность, так как, чтобы обеспечить постоянство условий поступления анализируемого вещества в искровой разряд, температура анализируемого раствора при экспозиции должна оставаться практически постоянной. Невысокой тепловой мощностью обладают разряды конденсированной ис-

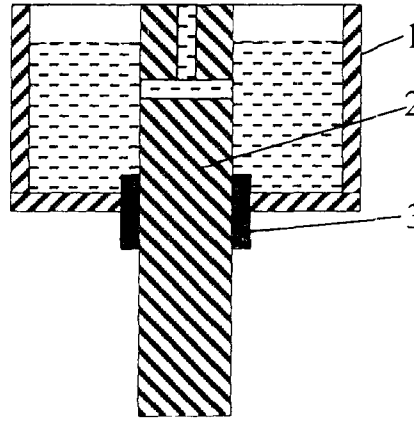


Рис. 3.15. Фульгуратор:
1 — сосуд для исследуемого раствора; *2* — электрод; 3 — прокладка

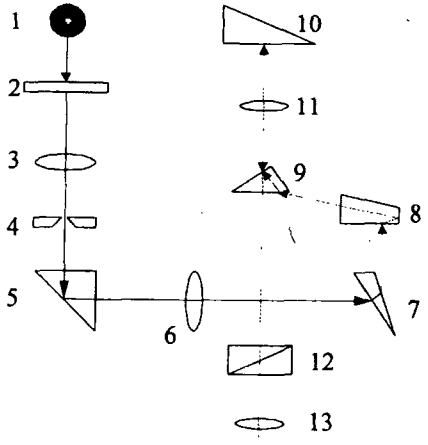


Рис. 3.16. Оптическая схема стилометра СТ-7:

1 — источник света; 2 — защитное стекло; 3 — линза; 4 — щель; 5 — поворотная призма; 6 — объектив коллиматора; 7—9 — система диспергирующих призм; 10 — поворотная призма; 11 — объектив зрительной трубы; 12 — фотометрические клинья; 13 — окуляр

кры или высокочастотная искра. Дуговые источники света для этой цели непригодны (см. разд. 3.1.3).

Полихромное излучение пробы разлагается в спектр в спектральном приборе и визуально наблюдается через его окуляр. На рис. 3.16 приведена упрощенная оптическая схема стилометра СТ-7. Излучение от источника света через защитное стекло и линзу проходит через щель. Поворотная призма изменяет ход лучей на 90°, направляя их на объектив коллиматора и затем на диспергирующие призмы. Разложенное в спектр излучение искрового разряда поворачивается призмой на 180° и объективом зрительной трубы направляется через фотометрические клинья в окуляр, в поле зрения которого наблюдается спектр. Фотометрические клинья используют при количественных определениях. Прибор снабжен стеклянной оптикой и позволяет наблюдать спектр в области 400—700 нм.

При выполнении качественного анализа определяют длины волн линий в спектре исследуемого вещества. Для этого измеряют относительное положение спектральных линий в спектре, а длины волн находят по дисперсионной кривой спектрального прибора. На стилометре СТ-7 положение линии в спектре фиксируется по шкале барабана микрометрического винта, поворачивающего диспергирующую призму и перемещающего весь спектр в поле зрения окуляра. Нулевой (реперной) чертой при этом считается левый край прямоугольной рамки, вырезающей небольшой участок в наблюдаемой области спектра (рис. 3.17). Участок спектра в рамке имеет несколько большие размеры по высоте и может быть перемещен вправо или влево с помощью специального барабана стилометра. При этом в остальном спектре остается темный вырез. Однако при определении положения спектральной линии в спектре, то есть при качественном анализе, рамка должна точно вписываться в вырез, а яркость спектра в ней должна быть несколько уменьшена при помощи одного из фотометрических клиньев 12 (см. рис. 3.16). При измерении выбранную спектраль-

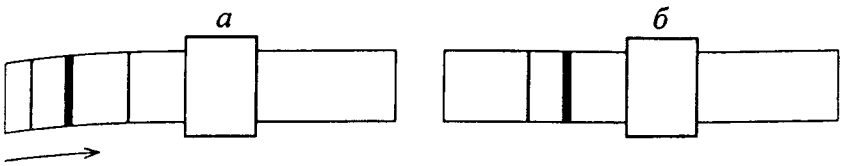


Рис. 3.17. Измерение положения линии в спектре:
а — исходное положение линии; *б* — положение линии при отсчете. Стрелкой указано направление смещения всего спектра

ную линию поворотом микрометрического винта призмы точно устанавливают на левой границе рамки и отсчитывают ее положение по шкале с точностью до 1—2 десятых долей деления. Измерения повторяют 3—4 раза, записывая среднее значение отсчета. В темно-красной и фиолетовой областях спектра, где глаз с трудом различает свечение фона, спектральную линию выводят в отсчетное положение до уменьшения примерно вдвое ее наблюдаемой ширины.

Практические работы

Работа 1. Идентификация катионов металлов в растворе

Данный анализ заключается в определении длин волн нескольких спектральных линий в спектре пробы по индивидуальной дисперсионной кривой спектрального прибора. Для стилометра она выражает зависимость между отсчетом показаний на барабане микрометрического винта и длиной волны спектральной линии, находящейся в отсчетном положении.

Дисперсионная кривая строится в спектральной лаборатории заранее, она может быть представлена в виде графика или таблицы, в которой для спектральных линий рассматриваемого круга элементов указаны соответствующие показания измерительного барабана микрометрического винта стилометра.

Для построения дисперсионной кривой стилометра в разряд конденсированной искры вводят раствор, содержащий соль известного элемента. В наблюдаемом спектре измеряют положение спектральных линий с точностью до десятых долей деления шкалы барабана. Затем вводят в разряд дистиллированную воду и измеряют положение спектральных линий в ее спектре (холостая проба). Идентифицируют линии в спектре известного элемента, используя при этом таблицу спектральных линий (табл. 3.4), исключив предварительно линии, наблюдаемые в спектре "холостой" пробы. Идентификация облегчается в случае группировки спектральных линий (синглет, дублет, триплет и т. п.). Показания измерительного барабана и длины волн идентифицированных спектральных линий записывают в виде таблицы.

Таблица 3.4. **Характеристические спектральные линии элементов**

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Li	5,39	670,8 610,4	Темно-красная Оранжевая
Na	5,14	616,1 615,5	Дублет оранжевых линий
		568,8 567,6	Дублет желтых линий
		515,5 514,9	Дублет ярких зеленых линий
		498,4 497,9	Дублет синих линий
		589,6 589,0	Дублет наиболее ярких желтых линий
K	4,34	693,9 691,1	Дублет темно-красных линий
		583,2 581,1 580,2 578,3	Группа желтых линий
		536,0 534,3 532,4	Группа зеленых линий
Mg	7,64	552,9	Желтая
		518,4 517,3 516,7	Триплет ярких зеленых линий
		470,3	Синяя
Ca	6,11	671,8 585,8 558,9 422,7	Темно-красная Яркая желтая Яркая зеленая Яркая фиолетовая (наиболее чувствительная)
Sr	5,69	687,8 483,2 460,7 430,6 421,6	Яркая красная Яркая сине-зеленая Яркая синяя (наиболее чувствительная) Яркая фиолетовая Яркая фиолетовая

Таблица 3.4. (Продолжение)

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Ba	5,21	614,2	Очень яркая резкая оранжевая
		582,7	Оранжевая
		553,5	Яркая резкая желтая
		551,9	Желтая
		493,4	Зеленовато-синяя
		490,0	Синяя
		472,7	Синяя
		455,4	Яркая диффузная фиолетовая
		440,3 435,0 428,3	Группа фиолетовых линий
Al (искровой метод)	5,98	624,3 623,2	Оранжевые
		484,2	Синяя
		466,3	Яркая синяя
		559,3	Желтая
Zn	9,39	636,2	Яркая красная
		481,0	Синяя (мешает Cr)
		472,2	Синяя (мешает Bi)
		468,0	Синяя
Ag	7,57	547,1	Зеленая
		546,5	Зеленая
		520,9	Зеленая, наиболее яркая (мешает Cr)
Pb	7,41	600,2	Оранжевая
		589,6	Желто-зеленая
		560,9	Желто-зеленая
		537,2	Зеленая диффузная
		424,2	Фиолетовая диффузная
Cl (искровой режим)	13,01	481,9 481,0 479,4	Триплет синих линий
S (искровой режим)	10,36	545,5 543,3 542,9	Группа зеленых линий (линия 545,5 наиболее яркая)
		532,0	Яркая зеленая
P (искровой режим)	10,48	604,3 603,4 602,4	Триплет красных линий

Таблица 3.4. (Продолжение)

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Br (искровой режим)	11,84	478,5	Яркая синяя
		481,7	Синяя
		518,2	Зеленая
		533,2	Желтая
F (искровой режим)	17,42	685,6	Темно-красная
I (искровой режим)	10,45	546,5	Яркие зеленые линии
		516,1	
Mn	7,43	534,1	Зеленая (мешает Co)
		482,3	Группа ярких синих линий
		476,7	
		476,3	
		476,4	
		450,2	Фиолетовые линии
		449,9	
Co	7,86	548,4	Яркая желто-зеленая
		535,2	Желто-зеленая
		534,4	Зеленая (мешает Mn)
		526,7	Зеленая
		521,3	Зеленая
		486,7	Группа ярких сине-зеленых линий
		484,0	
		481,4	
		458,2	Фиолетовые линии
		453,1	
Ni	7,63	547,7	Яркая зеленая
		508,3	Яркая зеленая
		485,6	Группа синих линий
		478,6	
		471,5	
Hg	10,43	579,1	Желтая яркая
		570,0	Желтая
		546,1	Очень яркая зеленая
		435,9	Яркая фиолетовая
Bi	8	555,2	Зеленая
		520,9	Зеленая
		514,4	Зеленая
		472,2	Яркая синяя (мешает Zn)

Таблица 3.4. (Продолжение)

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Sn	7,38	645,3	Красная
		563,1	Желто-зеленая
		452,4	Яркая синяя (мешает Be)
Sb (искровой режим)	8,64	613	Красная слабая
		607,9	Красная слабая
		600,4—600,5	Оранжевая среднеяркая
As (искровой режим)	9,81	565,1	Желтая
		555,8	Желтая
		549,8	Желтая
		533,1	Желтая
Cr	6,76	440,1	Яркая фиолетовая
		429,0 427,5 425,5	Триплет ярких фиолетовых линий
		441,3	Фиолетовая среднеяркая
		435,1	Фиолетовая
		434,5	Фиолетовая
		465,2	Синяя
		464,6	Синяя
		541,0	Яркая зеленая
		534,9	Зеленая
		520,9 520,5	Дублет ярких зеленых линий (мешает Ag)
Fe	7,90	561,5	Желтая
		558,6	Желтая
		538,3	Зеленая
		526,9	Зеленая
		495,7	Сине-зеленая
		492,0	Сине-зеленая
		440,4 438,3 432,5 430,7 427,1	Группа ярких фиолетовых линий
Cu	7,72	578,2	Желтая
		522,0	Зеленая, очень узкая
		515,3	Яркая зеленая
		510,6	Яркая зеленая
		465,1	Сине-фиолетовая среднеяркая

Таблица 3.4. (Окончание)

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Cd	8,99	643,9	Красная среднеяркая
		508,6	Яркая зеленая
		480,0	Яркая синяя
		467,6	Яркая сине-фиолетовая

Такая таблица может быть использована и при работе на других однотипных спектральных приборах, для них показания микрометрического винта будут отличаться от приведенных в таблице данных на некоторую постоянную величину, которую легко установить экспериментально.

В данной работе вначале изучают индивидуальные спектры 3—4 элементов, для чего исследуют растворы, содержащие их катионы, затем анализируют контрольный раствор.

Приборы и реактивы

Стилометр СТ-7.
Генератор конденсированной искры ИГ-3.
Штатив.
Электрод для спектрального анализа растворов (фульгуратор).
Растворы солей металлов, 1 %-ные.

Выполнение работы

Последовательно выполняют следующие операции: 1) изготавливают электроды и собирают фульгуратор; 2) заполняют фульгуратор исследуемым раствором и устанавливают электроды в держателе штатива; 3) возбуждают разряд конденсированной искры и устанавливают в рабочее положение спектр в окуляре стилометра; 4) измеряют положение спектральных линий в спектре "холостой" пробы; 5) измеряют положение спектральных линий в спектрах всех указанных преподавателем элементов; 6) строят дисперсионную кривую; 7) анализируют контрольный раствор.

Изготовление и установка электродов. Электроды изготавливают из спектрально чистых графитовых стержней диаметром 5 мм. В качестве верхнего электрода (противоэлектрода) отбирают стержень длиной 50—60 мм, рабочий конец затачивают на усеченный конус с диаметром площадки 2 мм. Нижний электрод (см. рис. 3.15) с просверленными каналами диаметром 1,0 мм вставляют в полиэтиленовую чашку фульгуратора так, чтобы он выступал над по-

верхностью ее краев на 2 мм. Затем в чашку наливают из пробирки раствор известной соли столько, чтобы его уровень был примерно на 0,5 мм ниже уровня краев чашки, и удаляют воздух из каналов электродов при помощи пипетки. Фульгуратор с раствором устанавливают в держателе штатива соосно с верхним электродом. Разрядный промежуток 2,0 мм устанавливают по шаблону. Искровой разряд должен находиться в фокусе объектива стилометра.

Возбуждение спектра. Для возбуждения искрового разряда используют следующий режим работы генератора ИГ-3: индуктивность 0,55 мГн, емкость 0,005 мкФ, сила тока 1,5 А. Наблюдая спектр через окуляр стилометра, добиваются четкого его изображения. Если освещенность спектра плохая, то необходимо в первую очередь проверить положение барабанов, позволяющих менять освещенность спектра и рамки. Если и после этого освещенность спектра остается слабой, неравномерной или спектр вообще не наблюдается, то это означает, что разряд смещен относительно фокуса объектива стилометра. При этом возможны три случая: 1) поле зрения освещено слабо, но нижняя часть ярче — необходимо сместить разрядный промежуток несколько выше; 2) поле зрения освещено слабо, но верхняя часть ярче — необходимо сместить разрядный промежуток вниз; 3) поле зрения не освещено — полное нарушение корректировки электродов. Тогда проводят корректировку электродов при отключенном от электрической сети генераторе.

Идентификация спектральных линий известного элемента и построение дисперсионной кривой стилометра. С помощью стилометра идентифицируют поочередно спектральные линии вводимого в разряд элемента (длины волн характеристических спектральных линий элементов даны в табл. 3.4).

Устанавливают измерительный барабан стилометра в отсчетное положение с точностью до четырех значащих цифр, затем включают генератор конденсированной искры при помощи кнопки. "Пуск", наблюдают спектр через окуляр стилометра и отмечают присутствие или отсутствие линии в спектре. Если спектральная линия имеет небольшую яркость и ее присутствие вызывает сомнение, то с помощью микрометрического винта несколько смещают спектр влево, наблюдают линию в спектре и снова устанавливают ее в отсчетное положение. Затем, выключив генератор кнопкой "Стоп", сверяют полученный результат по микрометрическому винту с табличным. Расхождение не должно превышать 1—2 десятых долей деления шкалы. Непрерывное наблюдение спектра не должно продолжаться более 20—30 с, так как иначе происходит сильное нагревание и испарение анализируемого раствора.

Результаты эксперимента записывают в виде таблицы:

Элемент	Длина волны, нм	Отсчет		Примечание (яркость линий, ее цвет, резкость и т. д.)	Вывод
		табличный	найденный		

По найденным отсчетам барабана микрометрического винта стилометра строят дисперсионную кривую стилометра, учитывая при этом только спектральные линии введенных в раствор элементов.

При переходе к изучению спектра следующего элемента электрод фульгуратора и верхний электрод заменяют на новые (для сохранения условия точной фиксации положения электродов).

Качественный анализ контрольного раствора. Контрольный раствор может содержать любые комбинации элементов, спектры которых были изучены, или же вообще не содержать их. Элемент считается присутствующим, если идентифицированы 3—4 его наиболее яркие спектральные линии.

Для выполнения качественного анализа контрольный раствор помещают в сосуд фульгуратора, возбуждают разряд конденсированной искры, наблюдают спектральные линии, идентифицируя их по построенной дисперсионной кривой стилометра, и устанавливают наличие того или иного элемента в исследуемом растворе. Результаты качественного анализа оформляют в виде таблицы.

Работа 2. *Визуальное атомно-эмиссионное определение меди*

Погрешность определений уменьшается, если измерять относительную интенсивность двух спектральных линий (так называемая гомологическая пара), одна из которых принадлежит определяемому элементу, а другая — элементу сравнения, вводимому в одинаковой концентрации в эталоны и пробы. Элемент сравнения должен быть близок к определяемому по потенциалу ионизации и физико-химическим свойствам, а линия сравнения близка по потенциалу возбуждения, длине волны и интенсивности к линии определяемого элемента гомологической пары. Относительная интенсивность гомологической пары спектральных линий зависит только от концентрации определяемого элемента:

$$I_a/I_{ср} = aC^b/I_{ср} \text{ или } \lg(I_a/I_{ср}) = b'\lg C + \lg a' \qquad (3.14)$$

где $I_{ср}$ — интенсивность линии сравнения; a' и b' — постоянные.

Количественные определения элементов путем уравнивания яркостей гомологической пары спектральных линий дает возможность проводить стилометр СТ-7. Он снабжен двумя фотометрическими клиньями (см. рис. 3.16), с помощью которых можно независимо менять интенсивность каждой спектральной

линии гомологической пары. Человеческий глаз способен точно устанавливать состояние равенства или неравенства интенсивностей световых потоков. При равенстве интенсивностей двух сравниваемых линий отсчет проводят по шкалам прибора, связанным с фотометрическими клиньями. В этом случае разность отсчетов на шкалах стилометра пропорциональна логарифму отношения интенсивностей:

$$\lg(I_a/I_{ср}) = K \cdot \Delta l = b' \lg C + \lg a' \qquad (3.15)$$

где K — постоянная фотометрических клиньев; Δl — разность отсчетов по шкалам.

Градуировочный график строят в координатах Δl—$\lg C$.

В предлагаемой работе проводят спектральное определение меди в растворе, фотометрируя аналитическую пару линий Cu 515,32 — Mg 516,73 нм. Эти линии гомологичны, так как медь и магний имеют близкие потенциалы ионизации, соответственно 7,72 и 7,64 эВ, выбранные спектральные линии близки по длинам волн и потенциалам возбуждения: 6,2 и 5,1 эВ соответственно.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1 %-ный по Cu. Растворяют 3,92 г соли (хч) в 50 мл H_2SO_4 (1:20), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор элемента сравнения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 %-ный по Mg. Растворяют 5,07 соли (хч) в 50 мл H_2SO_4 (1:20), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят четыре стандартных раствора, содержащих 0,01; 0,02; 0,05; 0,10 % Cu и по 0,5 % Mg, для этого в четыре мерные колбы вместимостью 100 мл вводят по 10,00 мл раствора сульфата магния и соответственно 1,00; 2,00; 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора сульфата меди. Содержимое каждой колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика. Подготовку стилометра СТ-7, генератора ИГ-3, электродов, а также установку электродов проводят, как указано в работе 1. Разряд конденсированной искры получают при режиме работы генератора: напряжение 220 В, емкость 0,005 мкФ, индуктивность 0,55 мГн, сила тока питания трансформатора 1,0 А (сложная схема). При использовании вы-

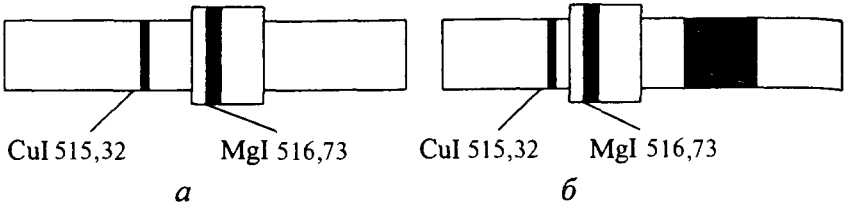


Рис. 3.18. Фотометрирование гомологической пары спектральных линий:
а — исходное положение линий и рамки в спектре; *б* — рабочее положение спектральных линий и рамки при фотометрировании

сокочастотной искры: межэлектродный промежуток 1,0 мм, сила тока питания трансформатора 0,6 А. Устанавливают ширину щели стилометра 0,08 мм. Проверяют полноту освещенности поля зрения окуляра, корректируют резкость спектра и находят спектральные линии гомологической пары. Устанавливают спектральную линию магния внутри рамки, у ее левого края (рис. 3.18*а*), перемещая спектр микрометрическим винтом призмы. При этом рамка, как и спектр, должна быть полностью освещена. Затем рамку с линией сравнения перемещают влево к линии меди так, чтобы между ними оставалось расстояние в 2—3 ширины спектральной линии (рис. 3.18*б*). На месте рамки остается темный вырез.

Фотометрирование заключается в уравнивании интенсивностей спектральных линий аналитической пары при помощи фотометрических клиньев. Эту процедуру выполняют следующим образом. Записывают показания шкалы фотометрического клина для менее яркой линии, поставив шкалу на ближайший круглый отсчет (например, 30). Затем, вращая другой барабан, уменьшают интенсивность более яркой линии и проходят через положение равенства интенсивностей. Такие переходы повторяют несколько раз, уменьшая постепенно колебания отсчетов, и находят наиболее вероятное положение равенства интенсивностей. Записывают показания шкал стилометра. Для каждого раствора получают 3—4 таких результатов измерений. Фотометрирование следует проводить достаточно быстро — за 2—3 мин. По средним значениям отсчетов подвижной шкалы находят Δl стандартных растворов и строят градуировочный график.

Определение содержания меди в анализируемом растворе. Фотометрируют, как указано выше, анализируемый раствор и по градуировочному графику находят концентрацию меди (в процентах). Фотометрирование пробы проводят 3—4 раза, меняя электроды на новые после каждой экспозиции. Для найденных результатов определений находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

3.1.10. Фотографический атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод основан на получении спектров испускания анализируемого вещества на фотографической пластинке (пленке), помещенной в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора (спектрографы различных типов). В качественном анализе спектральные линии элементов в полученном спектре идентифицируют относительно спектра известного элемента (обычно железа), его фотографируют рядом со спектром анализируемого вещества. В специальных атласах спектральных линий приведены фотографии спектров железа, где относительно спектральных линий железа указано положение спектральных линий всех элементов с их длинами волн. Для расшифровки спектров в качественном анализе используют спектропроекторы или измерительные микроскопы. При количественном анализе измеряют относительные почернения спектральных линий гомологической пары и сравнивают их с соответствующими величинами стандартных образцов. Почернения спектральных линий измеряют с помощью микрофотометров фотоэлектрическим способом.

Существенным преимуществом фотографического метода является его документальность, так как фотографическая пластинка со спектром может быть сохранена. Кроме того, метод отличается высокой абсолютной чувствительностью и достаточной при определении низких концентраций воспроизводимостью. Фотографическая эмульсия фотопластинки интегрирует эмиссию источника излучения и усредняет ее нестабильность. Для получения и фотографирования спектров в широком интервале длин волн желательно применять полихроматоры большой дисперсии, что позволяет легче отделить исследуемые спектральные линии от фона или молекулярных полос, а также повысить чувствительность определений. Для работы в ультрафиолетовой области спектра, в которой находится большинство наиболее ярких спектральных линий элементов, используют спектрографы с кварцевой оптикой (ИСП-30, ДФС-8), в видимой и частично в инфракрасной — спектрографы со стеклянной оптикой (ИСП-51, ДФС-8).

Для выполнения предлагаемых ниже лабораторных работ используют спектрограф

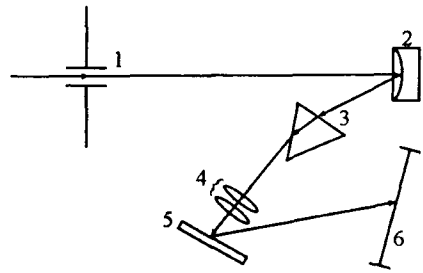


Рис. 3.19. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:

1 — щель; 2 — коллиматорный объектив; 3 — диспергирующая призма; 4 — камерный объектив; 5 — зеркало; 6 — фотопластинка

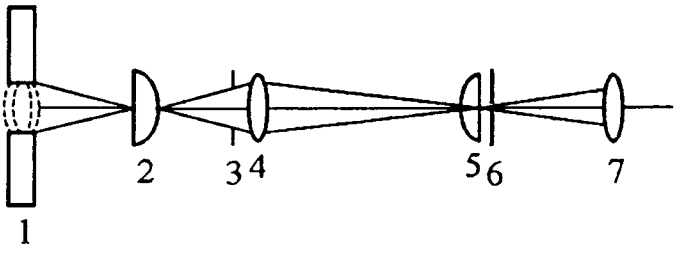


Рис. 3.20. Трехлинзовая система освещения щели спектрографа:
1 — источник света; 2, 4, 5 — конденсоры; 3 — промежуточная диафрагма; 6 — щель; 7 — коллиматорный объектив спектрографа

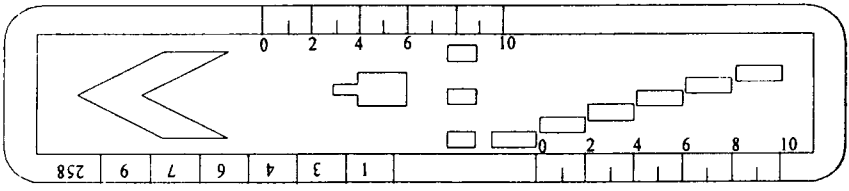


Рис. 3.21. Диафрагма Гартмана

ИСП-30 (рис. 3.19). Полихроматическое излучение плазмы, проходя через щель, попадает на зеркальный коллиматорный объектив, который поворачивает лучи и обеспечивает равномерное освещение призмы. Разложенный в пространстве по длинам волн свет собирается камерным объективом в его фокальной плоскости, отражается зеркалом и попадает на фотографическую пластинку. Одинаковое почернение спектральной линии по высоте является необходимым условием количественных измерений и получается только при равномерном освещении щели спектрографа источником излучения. Наиболее совершенна в этом отношении трехлинзовая осветительная система (рис. 3.20). Линза 2 (см. рис. 3.20) дает несколько увеличенное изображение источника света на промежуточной диафрагме 3, которая позволяет вырезать различные зоны свечения источника эмиссии, а также экранировать раскаленные концы электродов и менять интенсивность светового потока. Конденсор 4, расположенный за диафрагмой, проецирует изображение линзы 2 на щель спектрографа в виде равномерно освещенного круга. Линза 5 дает увеличенное изображение выреза диафрагмы 3 на объективе коллиматора. Таким образом, конденсоры 2, 4 и 5 играют роль вторичных полихроматических источников света.

Спектрограф ИСП-30 снабжен диафрагмой Гартмана, которую используют для получения изображений спектров различной высоты на фотопластинке или для съемки расположенных вплотную

и без горизонтального смещения спектров железа и проб (рис. 3.21). Левая часть большого фигурного выреза служит для ограничения высоты щели по краям и получения спектров различной высоты, его правая часть — для получения двух спектров в верхнем и нижнем концах щели. Пользуясь этим фигурным вырезом, можно получить спектр пробы и два спектра железа — один снизу, другой сверху (см. рис. 3.13). Фигурный вырез в центре диафрагмы служит для получения спектров центральной части щели. Наконец, девять одинаковых по высоте прямоугольных вырезов в правой части диафрагмы служат для получения шести спектров проб и трех спектров железа, расположенных вплотную один к другому, при однократной экспозиции спектра железа.

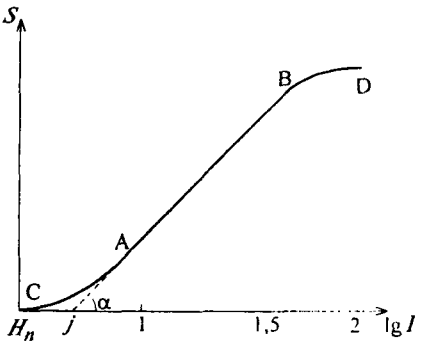


Рис. 3.22. Характеристическая кривая фотопластинки:
АС — область недодержек; АВ — область нормальных почернений; BD — область передержек; H_n — порог чувствительности фотопластинки; j — инерция фотопластинки

Спектрограф также снабжен ступенчатым ослабителем, предназначенным для построения характеристической кривой фотопластинки. Он представляет собой кварцевую или стеклянную пластинку, на которую нанесены один над другим тонкие слои платины различной плотности. В девятиступенчатом ослабителе первая и последняя ступени не зачернены и пропускают свет с интенсивностью I_0. Остальные ступени пропускают ослабленные световые потоки. Их пропускание T (%) составляет:

$$T = I_l / I_0$$

где I_l — интенсивность светового потока, прошедшего через данную ступень.

Величины пропусканий ступеней ослабителя обычно приведены в его паспорте.

В спектрографе ИПС-30 приемником излучения является фотопластинка. При постоянной экспозиции между логарифмом пропускания T, или логарифмом I_l, и плотностью почернения S фотопластинки существует зависимость, называемая *характеристической кривой фотопластинки* (рис. 3.22). Угол наклона α прямолинейного участка характеристической кривой к оси $\lg I (\lg T)$ называют *контрастностью*; $\operatorname{tg}\alpha$ — *фактор контрастности* γ. С повышением чувствительности фотопластинки ее контрастность

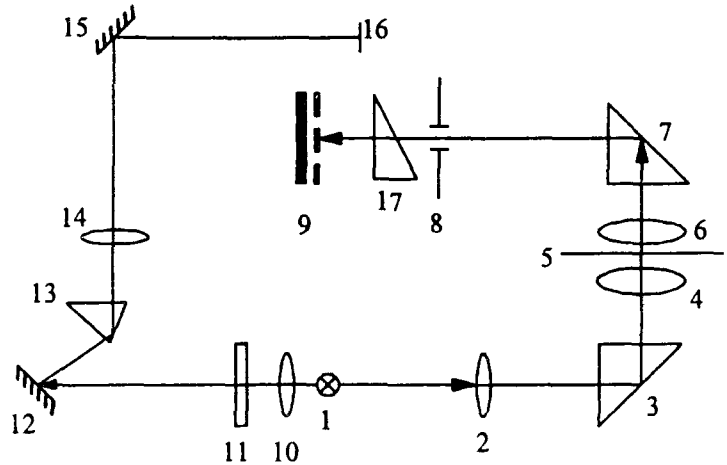


Рис. 3.23. Оптическая схема микрофотометра МФ-2:

1 — осветительная лампа; 2, 10 — конденсоры; 3, 7, 13 — поворотные призмы; 4, 6, 14 — объективы; 5 — фотопластинка; 8 — щель; 9 — фотоэлемент; 11 — микрошкала; 12 — гальванометр с зеркалом; 15 — зеркало; 16 — матовый экран; 17 — фотометрический клин

обычно снижается. В количественном анализе используют фотопластинки с большой контрастностью эмульсии.

В качественном анализе спектр изучают и расшифровывают с помощью спектропроектора (в предлагаемых ниже лабораторных работах применяется спектропроектор ПС-18). На экране спектропроектора получают резкое изображение снятых на фотопластинке спектров, которое изучают с использованием атласа спектральных линий.

Количественный анализ проводят, измеряя плотность почернений S спектральных линий с помощью микрофотометров, например типа МФ-2. Они снабжены линейной (миллиметровой) и логарифмической шкалами. Линейная шкала имеет диапазон делений от нуля до 1000. Так как

$$S = \lg I_0/I$$

где I_0 и I — соответственно интенсивность света, падающего на пластинку и прошедшего через нее, то для линейной шкалы

$$S = \lg a_0/a$$

где a_0 и a — показания гальванометра для незачерненного участка фотопластинки и для спектральной линии.

Если $a_0 = 1000$, то

$$S = \lg(1000/a) = 3 - \lg a$$

Логарифмическая шкала получается путем пересчета показаний линейной шкалы в величины $100S$, она имеет диапазон значений от нуля до бесконечности.

Оптическая схема микрофотометра МФ-2 приведена на рис. 3.23. Свет от лампы в микрофотометре разделяется на два световых потока. Правый проходит через зачерненный участок на фотопластинке, преобразуется фотоэлементом в ток, который вызывает поворот зеркала гальванометра. Левый световой поток, отражаясь от этого зеркала, дает возможность измерить отклонение зеркала от нулевого положения на шкале. При фотометрировании спектрограмму с отмеченными для этого спектральными линиями помещают на столик микрофотометра строго горизонтально фотоэмульсией вверх. Изображение всех спектров на экране микрофотометра должно быть максимально резким. При измерениях с помощью микрометрического винта медленно перемещают столик с фотопластинкой так, чтобы изображение исследуемой спектральной линии полностью прошло через щель. При этом показания почернений на шкале проходят через максимум, который соответствует почернению спектральной линии. Затем перемещают изображение линии через щель в обратном направлении и снова отмечают максимум. Измерения проводят не менее трех раз, при этом расхождения результатов измерений не должны превышать 0,01 по логарифмической шкале.

Практические работы

Работа 1. *Качественный анализ стали*

Качественный фотографический спектральный анализ проводят для установления наличия в анализируемом веществе примесей металлов и некоторых неметаллов при их содержании 10^{-2}—10^{-4} %.

Работа включает фотографирование спектра анализируемого вещества, проявление и фиксирование фотопластинки, расшифровку спектра.

Приборы и реактивы

Кварцевый спектрограф ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой.

Спектропроектор ПС-18.

Генератор дуги переменного тока ДГ-2.

Штатив.

Секундомер.

Спектрографические фотопластинки высокой чувствительности, тип I.

Стержни стандартных образцов стали.

Железные электроды.

Проявитель.

Фиксаж.

Выполнение работы

В фотокомнате при желто-красном освещении заряжают фотопластинку в кассету спектрографа. Для этого открывают крышку кассеты и помещают в нее фотопластинку эмульсией вниз (сторона фотопластинки, на которую нанесена фотоэмульсия, имеет матовый отблеск). Фотопластинка должна свободно помещаться в пазах кассеты. Закрывают крышку кассеты. Устанавливают кассету в спектрографе и закрепляют ее при помощи винтовых зажимов. Устанавливают кассету в начальном положении (16 мм по шкале кассетной рамки), нажимая кнопку на пульте спектрографа, предварительно подключенного к сети. Открывают заслонку кассеты и фотографируют миллиметровую шкалу. Для этого поворачивают рукоятку шкалы в рабочее положение и включают лампочку, освещающую шкалу, экспозиция 15 с.

Возвращают шкалу в исходное положение и перемещают кассету на 10 делений, нажимая кнопку на пульте спектрографа. Устанавливают ширину щели спектрографа 0,008 мм, вставляют перед щелью спектрографа диафрагму Гартмана (см. рис. 3.21) так, чтобы штрих шкалы перед цифрами 2, 5, 8 находился против края насадки щели, а цифры шкалы были в нормальном (не перевернутом) положении. В этом случае за одну экспозицию на фотопластинке будут получены спектры железа, окружающие спектры проб.

Закрепляют электроды из спектрально чистого железа в держателях штатива с межэлектродным промежутком 2,0 мм, измеряемым при помощи специального шаблона. Закрывают дверцы штатива и устанавливают крышку на насадке щели.

Возбуждают дугу переменного тока, включая тумблеры на лабораторном щите и пульте генератора дуги, устанавливают напряжение на трансформаторе — 220 В и ток питания дуги — 5 А. Положения других рукояток трансформатора установлены заранее и не изменяются при выполнении работы. Проверяют правильность установки трехлинзовой системы освещения щели: световое пятно светового потока от разряда дуги должно полностью вписываться в пространство, ограниченное окружностью на крышке щели. На промежуточной диафрагме должно получаться резкое изображение электродов и дугового разряда. Отверстие промежуточной диафрагмы должно быть таким, чтобы можно было экранировать электроды. Если изображение дуги на промежуточной диафрагме смещено, то проводят регулировку при помощи соответствующих рукояток штатива.

Снимают крышку со щели спектрографа, открывают затвор щели, нажав тумблер на пульте управления и включив одновременно секундомер, экспонируют спектр железа в течение 30 с. Включают генератор, передвигают диафрагму Гартмана в положение "9" по правому штриху и меняют электроды, устанавливая

поочередно стержни исследуемой стали вместо железных электродов. Включают генератор разряда дуги и экспонируют спектр стали в течение 30 с. Аналогично экспонируют спектры других образцов, меняя положение диафрагмы Гартмана.

Выключают генератор, закрывают задвижку кассеты с фотопластинкой и вынимают кассету из спектрографа. Операцию проявления проводят в фотокомнате при темно-красном освещении. Для этого погружают фотопластинку эмульсией вверх в кювету с проявителем и проявляют ее 3—4 мин при 18—20 °С. Во время проявления необходимо слегка покачивать кювету. Вынимают фотопластинку из проявителя, промывают ее 10—15 с струей водопроводной воды, переносят в кювету с фиксажем, закрепляя изображение до полного исчезновения матового слоя, что легко заметить при темно-красном освещении, затем выдерживают дополнительно еще 2—3 мин. После этого пластинку промывают 15—20 мин водопроводной водой и сушат на специальном штативе.

Спектр стали расшифровывают при помощи спектропроектора ПС-18. Для этого проводят следующие операции.

1. По таблицам спектральных линий находят длину волны наиболее чувствительной спектральной линии искомого элемента и планшет атласа, где она присутствует.

2. По дисперсионной кривой спектрографа устанавливают область отсчетов миллиметровой шкалы фотопластинки, которая включает длину волны идентифицируемой линии.

3. Помещают фотопластинку на столик спектропроектора и с помощью ручек управления выводят примерно до середины светового пятна на экране область найденных отсчетов миллиметровой шкалы.

4. Наблюдают резкое изображение спектров на экране спектропроектора.

5. Совмещают спектральные линии железа на планшете, выбранном из атласа, с линиями спектра железа фотопластинки. Полное совмещение можно наблюдать только в центральной части экрана длиной примерно 6 см.

6. Устанавливают присутствие спектральной линии искомого элемента в спектре стали. Она должна совпадать с указательным штрихом, нанесенным на планшете выше спектра железа.

7. Поступая аналогичным образом, идентифицируют 2—3 другие спектральные линии элемента.

8. Результаты качественного анализа стали записывают в лабораторном журнале в виде таблицы:

Номер объекта	Объект анализа	Длины волн обнаруженных спектральных линий	Примечания	Вывод

9. В примечании указывают примерную интенсивность последних спектральных линий, используя следующие качественные характеристики: очень интенсивная, интенсивная, средняя, слабая, очень слабая.

10. Изучают полученный спектр железа и зарисовывают наиболее характерные и легко запоминающиеся группы близко расположенных спектральных линий (реперные линии спектра), учитывая их взаимное расположение и относительную интенсивность. Реперные группы линий железа позволяют легко ориентироваться в его спектре без миллиметровой шкалы, что после некоторого навыка позволяет быстро выполнять качественный анализ.

Работа 2. *Определение кремния в стали по методу трех эталонов*

Количественный фотографический спектральный анализ основан на измерении относительных почернении спектральных линий гомологической пары и нахождении неизвестной концентрации по градуировочному графику, построенному в координатах $\lg I_a/I_{ср} - \lg C$ по образцам сравнения (минимум три). В эталонах и пробах концентрация определяемого элемента различна, а концентрация элемента сравнения остается постоянной. Переход от почернений к интенсивностям спектральных линий осуществляется по характеристической кривой фотопластинки (см. рис. 3.22). Для прямолинейного участка характеристической кривой имеем:

$$\Delta S/\gamma = \lg I_a/I_{ср} \qquad (3.16)$$

где ΔS — разность почернений спектральных линий; $\gamma = \operatorname{tg}\alpha$ — фактор контрастности фотопластинки.

Зависимость между концентрацией элемента и разностью почернений может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a \qquad (3.17)$$

Таким образом, на положение градуировочного графика фактор контрастности будет оказывать существенное влияние.

При количественном определении примесей в качестве линий сравнения можно использовать спектральные линии основного элемента пробы, так как при высоких концентрациях этого элемента его малоинтенсивные линии не испытывают влияния концентрационных колебаний в пределах долей процента. В данной работе в качестве линий сравнения используются спектральные линии железа. Кремний относится к трудновозбудимым элементам ($E = 8{,}15$ В), однако в случае дугового возбуждения его последние спектральные линии обладают достаточно высокой чувствительностью — $n \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-4}$ %. Для количественных определений кремния в сталях можно использовать следующие аналитические пары линий Si

251,61—Fe 251,81 нм; Si 288,16—Fe 288,08 нм при дуговом возбуждении и Si 250,69—Fe 250,78 нм при искровом возбуждении спектра.

Приборы и реактивы

Кварцевый спектрограф ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой.

Генератор ДГ-2 или ИГ-3.

Спектропроектор ПС-18.

Микрофотометр МФ-2.

Девятиступенчатый ослабитель.

Секундомер.

Комплект стандартных образцов стали.

Спектральные фотопластинки, тип II.

Противоэлектроды — графитовые стержни, заточенные на усеченный конус.

Железные электроды.

Проявитель.

Фиксаж.

Выполнение работы

Устанавливают ширину щели спектрографа 0,012 мм, помещают железные электроды в держатель штатива и возбуждают разряд. Проверяют правильность установки трехлинзовой системы освещения щели спектрографа по изображению разряда на промежуточной диафрагме и по световому пятну на крышке щели. При работе с генератором ДГ-2 для возбуждения спектра разряд дуги получают в режиме: ток 3—4 А, межэлектродный промежуток 1,5 мм. До экспозиции при фотографировании спектров проводят обжиг электродов в течение 10 с.

При искровом возбуждении спектра используют генератор ИГ-3, включенный в электрическую цепь, состоящую из индуктивности 0,05 мкГн и емкости 0,01 мкФ; ток искры 2 А, время обжига 60 с.

Далее поступают следующим образом:

1. Заряжают фотопластинку в кассету, устанавливают кассету в спектрограф и фотографируют миллиметровую шкалу, как указано в работе 1. Затем устанавливают кассету в положение "30 делений" и диафрагму Гартмана в положение "9".

2. Закрепляют электроды в держателе штатива: нижний электрод — первый стандартный образец стали, верхний — графитовый. Возбуждают разряд и проводят обжиг электродов, не снимая крышки щели спектрографа.

3. Сняв крышку щели прибора, проводят съемку спектра. Экспонируют подобным образом спектры других стандартных образцов и проб, смещая каждый раз диафрагму Гартмана в положения 7, 6, 4, 3 и 1 и производя каждый раз смену электродов при выключенном генераторе.

4. Устанавливают диафрагму Гартмана в положение 2, 8, 5, закрепляют железные электроды в держателях штатива и фотографируют спектр железа: экспозиция 15 с (дуга) и 60 с (искра).

5. Вынимают диафрагму Гартмана из насадки щели спектрографа и вставляют на ее место 9-ступенчатый ослабитель. Устанавливают кассету в положение "60 делений".

6. Фотографируют спектр железа через 9-ступенчатый ослабитель (как указано в пункте 4).

7. Закрывают задвижку кассеты, вынимают кассету из спектрографа, проявляют и сушат фотопластинку.

8. Идентифицируют при помощи спектропроектора ПС-18 аналитические пары спектральных линий, а также несколько близлежащих линий железа и отмечают их.

9. Фотопластинку со спектрограммой помещают на столик микрофотометра и фотометрируют спектральные линии железа разной интенсивности, полученные через 9-ступенчатый ослабитель по всем ступеням. Записывают величины почернений и соответствующие им логарифмы пропусканий ступенек ослабителя ($\lg T$). По этим данным строят на миллиметровой бумаге зависимости $S = f(\lg T)$ для каждой спектральной линии в одинаковом масштабе величин почернений и логарифмов пропускания. Получают несколько параллельных кривых. Путем горизонтального переноса точек на одну из кривых строят полную характеристическую кривую фотопластинки для всего диапазона почернений 0,05—2,00.

10. Фотометрируют аналитические пары спектральных линий всех стандартных образцов и проб не менее трех раз каждую и находят среднее значение почернений.

11. По характеристической кривой фотопластинки определяют логарифмы интенсивностей, соответствующие почернениям каждой спектральной линии.

12. Рассчитывают разность логарифмов интенсивностей спектральных линий гомологической пары для стандартных образцов и строят график в координатах $\lg(I_a/I_{ср}) - \lg C_{Si}$, используя метод наименьших квадратов для расчета коэффициентов градуировочной прямой.

13. Соответственно величинам относительных интенсивностей аналитических пар спектральных линий проб определяют по графику логарифмы концентраций кремния в сталях.

14. Находят доверительный интервал результатов анализа и относительное стандартное отклонение.

Результаты измерений и значения концентраций записывают в лабораторный журнал в виде следующей таблицы:

Номер образца и спектра	S_{Fe}	S_{Si}	$\lg I_{Fe}$	$\lg I_{Si}$	$\lg(I_{Si}/I_{Fe})$	$\lg C_{Si}$	C_{Si}, %

3.1.11. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Фотометрия пламени — вид эмиссионного спектрального анализа, в котором источниками возбуждения спектров являются пламена различных видов: ацетилен-воздух, ацетилен-кислород, пропан-воздух, пропан-кислород, водород-воздух и др. В табл. 3.5 приведены наиболее широко применяемые на практике горючие смеси и средние температуры их пламен. Вследствие невысокой температуры в пламенах излучают в основном легко- и среднеионизующиеся элементы: щелочные и щелочноземельные металлы, галлий, индий, марганец, кобальт, медь, серебро и ряд других. В наиболее "холодных" пламенах, таких как пропан-воздух, светильный газ-воздух, излучают только атомы щелочных и щелочноземельных металлов, кроме магния. Спектры испускания в пламенах состоят из небольшого числа спектральных линий, главным образом резонансных, что позволяет выделять характеристическое излучение элементов при помощи светофильтров и использовать простые спектральные приборы — пламенные фотометры. Кроме атомных спектральных линий, в спектрах пламен присутствуют полосы ряда молекул, в основном двухатомных, и радикалов C_2, CuCl, CaOH и др. Некоторые из них используют в аналитических целях. Так, в случае элементов, образующих термически устойчивые оксиды, которые слабо диссоциируют в пламенах с образованием свободных атомов, молекулярные спектры являются единственным источником аналитического сигнала. Практически не атомизируются в низкотемпературных пламенах оксиды скандия, титана, лантана и других элементов, имеющих относительно невысокие потенциалы ионизации.

Пламя представляет собой одну из разновидностей низкотемпературной плазмы и всегда содержит некоторое количество свободных электронов и ионов, что подтверждается экспериментально по наличию у него электропроводности. На рис. 3.24 приведена схема строения пламени смеси светильного газа с воздухом с указанием температур отдельных его участков. Оно состоит из двух зон: внутренней восстановительной и внешней окислительной. Во

Таблица 3.5. **Средние температуры некоторых пламен**

Горючая смесь	Температура, °С	Горючая смесь	Температура, °С
Газ городской сети-воздух	1700—1840	Газ городской сети-кислород	2730
Пропан-воздух	1925	Ацетилен-кислород	3100—3137
Ацетилен-воздух	2125—2397	Ацетилен-N_2O	3200
Водород-воздух	2000—2045		

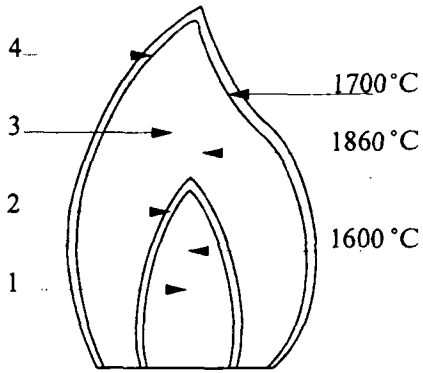


Рис. 3.24. Структура пламени:
1 — восстановительная зона; 2 — внутренний конус; 3 — окислительная зона; 4 — внешний конус

внутренней зоне при недостатке окислителя протекают первичные реакции термической диссоциации и сгорания компонентов смеси с образованием CO, C_2 и H_2. Во внешней зоне протекают реакции полного окисления с образованием CO_2 и H_2O.

Внутренняя восстановительная зона отделена от внешней окислительной реакционной зоной — внутренним конусом, в котором реально и осуществляются реакции полного окисления. Реакционная зона окрашена в зеленовато-голубой цвет вследствие излучения радикала C_2, кроме того, в ней присутствуют молекулы N_2, O_2, CO и др. Их излучение практически перекрывает весь спектр, поэтому внутренняя восстановительная область не используется для аналитических целей. Внешняя область пламени содержит, помимо продуктов полного окисления углеводородов, газы воздуха (N_2, O_2), радикалы и вследствие равновесности реакций также некоторые количества CO, H, O. Эта зона пламени интенсивно излучает в инфракрасной области спектра и мало излучает в видимой и ультрафиолетовой областях.

При постоянном составе горючей смеси и постоянстве скорости ее выхода из отверстий горелки пламя имеет четко выраженную стабильную структуру. Это объясняется тем, что скорость выхода горючей смеси из горелки уравновешивается скоростью движения фронта пламени, перемещающегося навстречу. Получаемая устойчивая плазма обусловливает хорошую воспроизводимость результатов пламенно-фотометрических определений: обычно 2—4 %, а иногда 0,5—1,0 %. Наиболее часто фотометрию пламени применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов. Определяемые элементы подают в плазму в виде аэрозоля, получаемого при распылении раствора пробы сжатым окислителем (воздух, кислород). За время с момента распыления раствора до излучения возбужденными атомами в плазме пламени происходят различные процессы. Прежде всего образуемый при распылении аэрозоль "жидкость-газ" после испарения растворителя превращается в аэрозоль "твердое тело-газ". Твердые частицы соли определяемого элемента испаряются и диссоциируют на свободные атомы, причем второй процесс может происходить в некоторых случаях одновременно с первым. Процессы этой группы

являются необратимыми. В дальнейшем атомы определяемого элемента могут взаимодействовать с радикалами гидроксила, атомами кислорода, атомами галогенов или ионизироваться. Образующиеся радикалы, содержащие атомы металла, в свою очередь могут излучать полосатые спектры. Возбуждение свободных атомов металлов может происходить в результате их столкновения с возбужденными молекулами и радикалами плазмы пламени или при поглощении квантов света соответствующей энергии. Каждый из указанных процессов протекает в неодинаковой степени для различных пламен, солей металлов и растворителей.

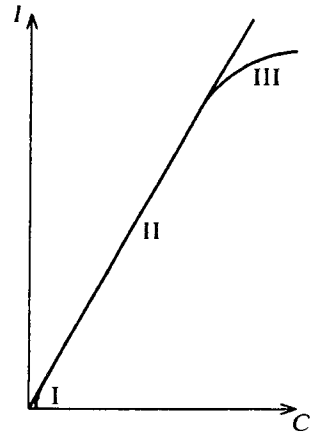


Рис. 3.25. Зависимость интенсивности излучения атомной спектральной линии от концентрации элемента:
I — зона влияния ионизации; II — зона прямой пропорциональности; III — зона влияния самопоглощения

Интенсивность спектральной линии при постоянных условиях регистрации спектра пропорциональна количеству введенных в пламя атомов элемента или концентрации соли металла в анализируемом растворе. В реальных случаях эта зависимость может нарушаться из-за протекания в пламени процессов самопоглощения излучения, ионизации и образования термически устойчивых соединений. На рис. 3.25 представлена зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в растворе. При средних содержаниях определяемого элемента в растворе эта зависимость линейна. При больших содержаниях сказывается влияние самопоглощения излучения атомов в плазме, в этом случае интенсивность спектральной линии пропорциональна корню квадратному из концентрации элемента в растворе. При очень низких концентрациях элемента и высокой температуре плазмы происходит процесс ионизации его атомов и интенсивность спектральной линии пропорциональна квадрату концентрации. Таким образом, в области низких и больших концентраций имеет место искривление градуировочного графика.

Кроме процессов, указанных выше, на ход графика влияет ряд других факторов, поэтому определение элементов в методе фотометрии пламени проводят с использованием серии стандартных растворов. Стандартные растворы должны содержать все вещества, входящие в состав исследуемого раствора, и фотометрироваться в одинаковых с ним условиях.

Факторы, влияющие на результаты пламенно-фотометрических определений, по механизму их действия можно разделить на три

группы: 1) вязкость, поверхностное натяжение и температура анализируемого раствора; 2) ионизация атомов, самопоглощение резонансного излучения в пламени невозбужденными атомами элемента, образование в пламени термически устойчивых соединений; 3) взаимное наложение спектральных линий и молекулярных полос, наложение фона излучения пламени на спектральную линию. Если анализ проводится с распылением раствора, то на воспроизводимость результатов наиболее существенное влияние оказывают вязкость и поверхностное натяжение анализируемого раствора, определяемые его составом и температурой. Повышение температуры раствора на 10—20 °С приводит к росту интенсивности излучения примерно на 4 % вследствие уменьшения вязкости раствора. При низком поверхностном натяжении раствора получается более высокодисперсный аэрозоль и интенсивность спектральных линий увеличивается. Вязкость и поверхностное натяжение можно уменьшить, вводя в анализируемый раствор добавки спиртов (этанол, пропанол и др.) или кетонов (ацетон), и таким путем пределы обнаружения элементов снижаются в 2—3 раза. Влияние ионизации можно устранить введением в анализируемый раствор спектроскопического буфера, который содержит легкоионизующийся элемент.

В пламени протекают равновесные процессы, в результате которых образуются молекулы и радикалы, содержащие определяемый элемент, например MO, MCl, MH (M — металл) и др. Устойчивость этих соединений определяется их степенью диссоциации при температуре пламени. Наиболее термически устойчивы в условиях пламен оксиды щелочноземельных элементов, урана, лантана, бора, титана и некоторых других элементов. В некоторых случаях в спектре пламени можно наблюдать только молекулярные полосы элемента. Например, степень диссоциации CaO в пламени ацетилен-воздух составляет всего 4,7%. Интенсивность излучения металлов очень чувствительна к изменению анионного состава растворов, причем в подавляющем большинстве случаев (исключая органические анионы) происходит снижение интенсивности — "анионный эффект". Наиболее резко уменьшают излучение металлов фосфат- и сульфат-анионы. По-видимому, при высокой концентрации анионов в растворе затрудняется испарение металлов из твердых частиц аэрозоля, что приводит к снижению концентрации атомов металлов в плазме пламени. Этот же результат может быть следствием появления новых равновесий в плазме при введении анионов. Так, сульфат- и фосфат-ионы образуют в пламени с кальцием устойчивые малолетучие соединения, в частности фосфат-ион в пламени светильного газа дает соединения с кальцием в отношении 2:3, что соответствует соли $Ca_3(PO_4)_2$. Гасящее влияние на излучение щелочноземельных металлов могут оказывать и катионы. Алюминий гасит излучение кальция и строн-

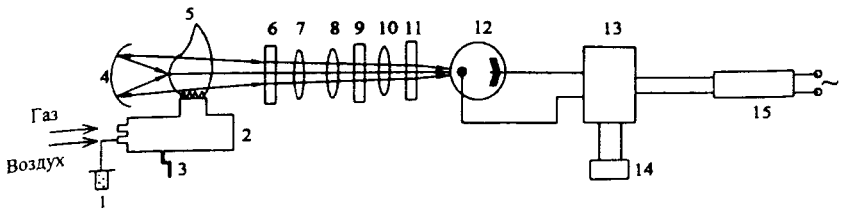


Рис. 3.26. Принципиальная схема пламенного фотометра:
1 — сосуд с анализируемым раствором; 2 — распылитель; 3 — слив; 4 — рефлектор; 5 — горелка; 6 — диафрагма; 7, 8 — конденсоры; 9 — интерференционный светофильтр; 10 — линза; 11 — защитное стекло; 12 — фотоэлемент; 13 — усилитель; 14 — микроамперметр; 15 — блок питания

ция вследствие образования алюминатов $Ca(AlO_2)_2$ и $Sr(AlO_2)_2$. Аналогично влияют титан, цирконий, молибден, при этом образуются $CaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaMoO_4$.

Устранение мешающего влияния анионов и катионов на результаты пламенно-фотометрических определений — довольно трудная проблема. При определении кальция в растворах, содержащих алюминий, фосфат- или сульфат-ионы, а также в растворах, имеющих сложный, неизвестный состав, кальций осаждают в виде оксалата или вводят так называемые освобождающие агенты. Последние связывают алюминий в устойчивые комплексы, и мешающие труднолетучие соединения не образуются. В качестве освобождающих агентов применяют 8-гидроксихинолин и ЭДТА. Наконец, анионный эффект может быть полностью устранен при переходе к высокотемпературным пламенам.

Наиболее широкое распространение в аналитической практике получили пламенные фотометры с интерференционными светофильтрами. Принципиальная оптическая схема такого фотометра представлена на рис. 3.26. Анализируемый раствор распыляется сжатым воздухом в распылителе и подается в пламя в виде аэрозоля. Крупные капли аэрозоля конденсируются на стенках камеры распылителя и удаляются через слив. Устойчивый мелкодисперсный аэрозоль увлекается в пламя, предварительно смешиваясь с горючим газом. Суммарное излучение пламени, прямое и отраженное рефлектором, через диафрагму и конденсоры попадает на интерференционный светофильтр, а выделенное им излучение собирается конденсором в сходящийся пучок и, пройдя защитное стекло, попадает на катод фотоэлемента или фотоумножителя. Величина фототока после усилителя измеряется с помощью микроамперметра. В блоке питания находятся автокомпенсационные стабилизаторы и преобразователь напряжения.

Широкое применение находят спектрофотометры, снабженные компьютерами, что позволяет ускорить и автоматизировать выпол-

нение анализа. Разработаны также многоканальные фотометры, имеющие несколько фотоэлементов и светофильтров, или многоканальные спектрофотометры. Эти приборы позволяют проводить одновременное определение нескольких элементов. Фотометры со светофильтрами значительно менее селективны, чем спектрофотометры, в которых излучение выделяется щелью монохроматора. В фотометрах светофильтры пропускают излучение близко расположенных линий или полос других элементов. Например, определение кальция по полосе 622 нм затруднено в присутствии натрия, излучающего яркий дублет спектральных линий 589—590 нм. При работе с спектрофотометром необходим учет фона пламени и света, рассеянного монохроматором. В качестве меры селективности используют *фактор специфичности F*, который показывает, во сколько раз концентрация мешающего элемента в анализируемом растворе должна быть больше, чтобы вызвать такой же отсчет на гальванометре данного прибора. Если концентрация определяемого элемента в растворе C, а концентрация мешающего элемента C_1, то $F = C/C_1$. Пламенные фотометры обычно снабжены интерференционными светофильтрами, монохроматичность которых характеризуется полушириной полосы пропускания $\Delta\lambda$ до ± 5 нм. Факторы специфичности для них колеблются от единиц до нескольких сотен в зависимости от рассматриваемой пары элементов, для спектрофотометров они обычно равны нескольким тысячам.

Пределом обнаружения в пламенной фотометрии считают минимальную концентрацию элемента, которую можно зафиксировать с надежностью $P = 0{,}95$.

Практические работы

Работа 1. *Определение калия методом градуировочного графика*

Для определения калия используют излучение в низкотемпературном пламени светильный газ-воздух резонансного дублета 766,5 и 769,9 нм ($4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2,3/2}$), расположенного на границе видимой и инфракрасной частей спектра. Потенциал возбуждения этих спектральных линий $E_в = 1{,}62$ эВ. Фактор специфичности интерференционных фильтров калия по отношению к излучающим в этих условиях другим щелочным элементам достаточно высок и достигает нескольких тысяч. Влияние состава анализируемого раствора на интенсивность излучения калия в большой степени зависит от его концентрации и температуры пламени. В пламени светильный газ-воздух ионизация атомов калия незначительно проявляется лишь при его низких концентрациях в растворе порядка 1—2 мкг/мл. Присутствие 2—4 мкг/мл натрия в растворе, содержащем менее 2 мкг/мл калия, увеличивает интенсивность

излучения калия. При более высоких концентрациях калия в растворе влиянием легкоионизующихся примесей можно пренебречь. Кислоты и анионы уменьшают интенсивность спектральных линий калия, причем наибольшее влияние оказывают фосфат-ионы. Предел обнаружения калия составляет 0,05 мкг/мл.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ФПЛ, ПАЖ, ПФМ и др.

Компрессор.

Источник возбуждения: пламя светильный газ-воздух.

Раствор хлорида калия с концентрацией калия 100 мкг/мл. Навеску KCl (хч) 0,0191 г ($F = M_{KCl}/A_к = 1{,}907$) вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Из исходного раствора хлорида калия готовят шесть стандартных растворов с концентрацией калия 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/мл. Для этого 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 3,0 и 10,0 мл исходного раствора хлорида калия вводят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят объем каждого раствора до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика. Включают фотометр и подготавливают его к измерениям. При правильном соотношении количеств подаваемых горючего газа и окислителя восстановительный конус пламени резко очерчен, имеет минимальную высоту и окрашен в зеленовато-голубой цвет. Устанавливают светофильтр на излучение калия и выводят на нуль стрелку микроамперметра прибора по дистиллированной воде рукояткой "установка нуля". Затем распыляют раствор сравнения с максимальной концентрацией калия и, изменяя усиление аналитического сигнала, устанавливают стрелку микроамперметра на деление 95. Снова распыляют дистиллированную воду до возвращения стрелки в нулевое положение, при необходимости корректируя его рукояткой "установка нуля". Добиваются воспроизводимости крайних значений рабочего диапазона шкалы микроамперметра, поочередно распыляя раствор сравнения с максимальной концентрацией калия и дистиллированную воду. После этого фотометрируют стандартные растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. По окончании работы с каждым раствором систему промывают дистиллированной водой, контролируя по возвращению стрелки микроамперметра на нуль. Строят градуировочный график в координатах "показание микроамперметра — концентрация калия (мкг/мл)".

Определение содержания калия в анализируемом растворе. Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистилли-

рованной водой и тщательно перемешивают, фотометрируют раствор пять раз и находят концентрацию калия в растворе по градуировочному графику. Рассчитывают содержание калия (в мкг/100 мл).

Работа 2. *Определение натрия методом ограничивающих растворов*

Метод основан на фотометрировании дублета спектральных линий натрия 589,6 и 589,0 нм ($3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2,3/2}$, $E_в = 2{,}1$ эВ), излучаемых его атомами в пламени светильный газ-воздух. Факторы специфичности при определении натрия в присутствии калия, лития и кальция составляют соответственно $n \cdot 10^2$, $n \cdot 10^3$ и $n \cdot 10^1$. Предел обнаружения натрия $1 \cdot 10^{-7}$ %.

Метод ограничивающих растворов, позволяющий получать более точные результаты, чем метод градуировочного графика, заключается в фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией (C_x) определяемого элемента и двух его стандартных растворов, один из которых имеет бóльшую ($C_{э,2}$), а другой меньшую концентрацию ($C_{э,1}$), т. е. $C_{э,1} < C_x < C_{э,2}$. Чем ближе по оси концентраций величины $C_{э,1}$, C_x, $C_{э,2}$, тем точнее результаты. Составы стандартных и анализируемого растворов должны быть близки. Концентрацию натрия рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_{э,1} + (C_{э,2} - C_{э,1})(I_x - I_{э,1})/(I_{э,2} - I_{э,1}) \qquad (3.18)$$

где $I_{э,1}$, $I_{э,2}$ и I_x — отсчеты по прибору для стандартных и анализируемого растворов, соответственно.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работа 1.

Раствор хлорида натрия с концентрацией натрия 100 мкг/мл. Навеску NaCl (хч) 0,0254 г ($F = M_{NaCl}/A_{Na} = 2{,}542$) вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят четыре стандартных раствора, содержащих 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 мкг/мл натрия. Для этого разбавляют 1,0; 2,0; 4,0 и 8,0 мл исходного раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Определение содержания натрия в анализируемом растворе. Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Включают фотометр, устанавливают светофильтр на излучение натрия и подготавливают прибор к измерениям, как указано в работе 1: получают отсчет — 95 делений — для стандартного раствора с максимальным содержанием натрия и нулевой отсчет по дистиллиро-

ванной воде. Фотометрируют стандартные и анализируемый растворы в следующем порядке: сначала стандартный раствор натрия с минимальной концентрацией, затем промывают систему распыления дистиллированной водой и фотометрируют анализируемый раствор и снова промывают систему дистиллированной водой, фотометрируют стандартный раствор с максимальной концентрацией натрия, каждый раз записывая соответствующие показания прибора. Затем фотометрируют остальные стандартные растворы и выбирают те из них, которые дают отсчеты, наиболее близкие к отсчетам для анализируемого раствора. Если отсчеты для стандартных растворов отличаются значительно от отсчета анализируемого раствора, то стандартные растворы разбавляют и снова проводят фотометрирование. Рассчитывают содержание натрия в анализируемом растворе (в мкг/100 мл).

Работа 3. *Определение кальция в питьевой воде методом стандартных добавок*

В низкотемпературном пламени светильный газ-воздух свободные атомы кальция практически не присутствуют, но наблюдается излучение термически устойчивых радикалов CaOH в виде интенсивных молекулярных полос с максимумом при 622 нм. Предел обнаружения кальция 0,1 мкг/мл. В присутствии натрия, например при анализе вод, на излучение полосы CaOH накладывается излучение резонансного дублета натрия 589,0—589,6 нм, что завышает результаты его определения. Пламенные фотометры, снабженные интерференционными светофильтрами, имеют низкие факторы специфичности по кальцию относительно натрия (10—60). Кроме того, излучение CaOH зависит от химического состава пробы. Так, в присутствии Al^{3+}, PO_4^{3+}, Ti^{IV}, Zr^{IV} и других ионов интенсивность излучения резко уменьшается. Поэтому при анализе растворов неизвестного состава используют метод добавок.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор соли кальция с концентрацией кальция 100 мкг/мл. Навеску $CaCO_3$ (хч) 0,0250 г ($F = M_{CaCO_3}/A_{Ca} = 2{,}500$) растворяют в стакане в небольшом объеме 2 М HCl, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Пробу анализируемой воды разбавляют дистиллированной водой так, чтобы она содержала примерно 1000 мкг кальция в 10 мл. В три мерные колбы вместимостью 100 мл переносят по 10 мл разбавленной анализируемой воды и добавляют во вторую и третью колбы соответственно 10 и 20 мл раствора соли кальция. До-

водят объемы растворов в колбах до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют полученные растворы, как указано выше, и записывают результаты в виде таблицы:

Номер раствора	Объем разбавленной анализируемой воды, мл	Объем раствора добавки, мл	Концентрация добавки в пробе, мкг/мл	Отсчет, мкА
1	10,00	—	—	
2	10,00	10,00	10,00	
3	10,00	20,00	20,00	

Определяют неизвестную концентрацию C_x графическим или расчетным методом (см. разд. 2.3) и находят концентрацию кальция C (в мкг/мл) в питьевой воде по формуле:

$$C = C_x V_м n / V_р$$

где $V_м$ — вместимость мерной колбы; $V_р$ — объем аликвотной части анализируемой воды (вода после разбавления); n — степень разбавления питьевой воды.

Если график зависимости аналитического сигнала I от C непрямолинеен, то применяют логарифмический вариант метода.

Работа 4. *Определение натрия и калия в цементе*

Цементы — вяжущие материалы гидравлического твердения, они состоят из силикатов, алюминатов и алюмосиликатов кальция. В качестве второстепенных компонентов в их состав входят алюмоферрит кальция и гипс. Щелочные металлы являются в цементах примесями. Так, содержание Na_2O в портландцементе составляет от нескольких сотых долей до одного процента. Все виды цемента растворимы в сильных кислотах с образованием аморфного гидратированного кремнезема.

При пламенно-фотометрическом определении натрия и калия необходимо учитывать следующие обстоятельства: 1) низкие значения потенциалов ионизации этих элементов; 2) самопоглощение резонансных спектральных линий в пламенах уже при относительно невысоких концентрациях и 3) спектральные помехи со стороны кальция при определении натрия. Однако влияния этих мешающих факторов можно избежать и провести анализ с достаточно хорошей точностью.

Ионизация атомов натрия в низкотемпературных пламенах практически не проявляется (потенциал ионизации натрия 5,14 эВ), и градуировочный график представляет собой прямую линию. Однако при концентрациях выше 10—20 мкг/мл интенсивность излучения становится пропорциональной $\sqrt{C}$ вследствие самопо-

глощения излучения в пламени. Спектральные помехи при определении натрия по желтому резонансному дублету (589,0 и 589,6 нм) со стороны кальция особенно велики, так как содержание Са в цементе составляет несколько десятков процентов. Для пламенных фотометров с интерференционными светофильтрами фактор специфичности при определении натрия в присутствии кальция изменяется от 15 до 600 в зависимости от типа прибора. Обычно влияние кальция на результаты устраняют, вводя его в стандартные растворы в достаточно больших и равных количествах.

Калий имеет невысокий потенциал ионизации и поэтому даже для низкотемпературных пламен влияние ионизации его атомов начинает проявляться уже при микрограммовых концентрациях. Однако при концентрации натрия 2—5 мкг/мл ионизация калия полностью подавляется, поэтому при анализе цементов ионизационный буфер не вводится.

Из-за очень высокого содержания кальция в цементе его спектральное влияние на фотометрируемый дублет калия (766,5 и 769,9 нм) все же может проявляться, несмотря на большую величину фактора специфичности при определении калия в присутствии кальция (17 000). Мешающее влияние кальция на излучение щелочных металлов можно устранить добавлением к анализируемому раствору соли алюминия.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Растворы хлоридов натрия и калия, содержащие по 1000 мкг/мл Na_2O и K_2O.

Раствор, содержащий 63 мкг/мл CaO (в виде хлорида) в разбавленной соляной кислоте (1:1).

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов и построение градуировочных графиков. Готовят четыре стандартных раствора, содержащих по 10, 20, 40 и 80 мкг/мл Na_2O и K_2O. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят по 1,0; 2,0; 4,0 и 8,0 мл исходного раствора, затем по 10 мл раствора, содержащего кальций, и доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Фотометрируют стандартные растворы не менее трех раз и строят градуировочные графики для Na_2O и K_2O, используя метод наименьших квадратов.

Разложение навески цемента. На аналитических весах берут навеску цемента 0,5 г в бюксе и переносят ее в стакан из термостойкого стекла вместимостью 150—200 мл. Вносят в стакан 10 мл дистиллированной воды и 5 мл концентрированной HCl. Полученную смесь взбалтывают и нагревают на водяной бане в течение 15 мин, раздавливая комочки цемента стеклянной палочкой. Затем содер-

жимое стакана с осадком разбавляют дистиллированной водой примерно до 50 мл и перемешивают. Полученный раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывают осадок на фильтре дистиллированной водой и после охлаждения фильтрат и промывные воды в колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Полученный раствор пробы фотометрируют не менее пяти раз. Проводят статистическую обработку результатов определения содержания Na_2O и K_2O в цементе.

Работа 5. *Косвенное экстракционно-пламенно-фотометрическое определение кадмия*

В основе данного анализа лежат следующие процессы. Ионы кадмия образуют прочные комплексы с иодид-ионами: CdI^+, CdI_2, CdI_3^-, CdI_4^{2-}. Метилизобутилкетон способен экстрагировать одновременно из водной фазы CdI_2 и соль щелочного металла иодидкадмиевой кислоты M_2CdI_2. Экстракция солей металлокислот характеризуется удовлетворительной селективностью и зависит от устойчивости комплексного соединения, диэлектрической проницаемости экстрагента, основности и стерической доступности его электронодонорных функциональных групп и других факторов. Кроме Cd(II) кетон экстрагирует Hg(II), Cu(I), Pb(II), Ag(I), Au(I), Bi(III), Sb(III) и I_3^-, т. е. ионы и молекулы, образующие прочные анионные иодидные комплексы. Указанные элементы имеют средние и высокие потенциалы возбуждения, их атомы в низкотемпературных пламенах, например в пламени пропан-воздух, не возбуждаются.

Косвенное экстракционно-пламенно-фотометрическое определение кадмия включает перевод кадмия в соль щелочного металла (лития) иодидкадмиевой кислоты, экстракцию кетоном этого комплексного соединения, распыление экстракта в низкотемпературное пламя и фотометрирование излучения щелочного металла. При этом в качестве комплексообразующего реагента используют иодид лития, малорастворимый в органической фазе данной экстракционной системы и, хотя его концентрация в водной фазе велика, влиянием этого реагента на аналитический сигнал при определении микрограммовых концентрации кадмия можно пренебречь. Кроме того, важно, что интерференционные фильтры пламенных фотометров имеют высокие факторы специфичности на литий. Интенсивность излучения лития линейно пропорциональна концентрации кадмия в водной фазе. Градуировочный график строят в координатах "показание прибора — концентрация кадмия в стандартных растворах". Предел обнаружения кадмия 1 мкг/мл, воспроизводимость результатов определения 3% (отн.).

Экстракционно-пламенно-фотометрический метод является по существу гибридным методом анализа, так как объединяет в единое целое селективное отделение элементов и их последующее

определение. Такой прием существенно расширяет возможности пламенно-фотометрических определений с использованием доступных низкотемпературных пламен и простых спектральных приборов невысокой стоимости.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ, ПФМ с компрессором.

Источник возбуждения: пламя светильный газ-воздух.

Мотор с полиэтиленовой мешалкой.

Автотрансформатор.

Полиэтиленовый капилляр для введения экстракта в распылитель.

Метилизобутилкетон, чда.

Бесцветный раствор иодида лития, не содержащий I_3^-. В колбе вместимостью 1 л растворяют 18,79 г $LiI \cdot 3H_2O$ в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе H_2SO_4, добавляя несколько капель 0,1 М раствора $Na_2S_2O_3$.

Раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 1000 мкг/мл ($F = M_{3CdSO_4 \cdot 8H_2O}/3A_{Cd} = 2{,}282$). Навеску $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 0,2282 г вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают точно до метки $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор серной кислоты и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 100 мкг/мл. Переносят 10 мл раствора соли кадмия в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки $5 \cdot 10^{-4}$ М раствором серной кислоты и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 4, 8, 10, 15 и 20 мкг/мл кадмия. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 4, 8, 10, 15 и 20 мл рабочего раствора соли кадмия, доводят объемы раствора до метки $5 \cdot 10^{-4}$ М раствором серной кислоты и тщательно перемешивают. Для получения экстрактов в пять кварцевых стаканов вместимостью 100 мл помещают по 5 мл стандартных растворов соответствующих концентраций, по 5 мл 0,1 М раствора LiI и по 5 мл метилизобутилкетона. Проводят экстракцию поочередно каждого раствора. Для этого погружают в экстракционную систему полиэтиленовую мешалку, соединенную с мотором, так чтобы ее конец находился на границе двух фаз. Плавно поворачивая ручку автотрансформатора, увеличивают число оборотов мешалки до скорости, при которой образуется эмульсия, но разбрызгивания пробы не происходит. Продолжительность экстракции 3 мин. Переливают эмульсию в пробирку и дают экстракционной системе расслоиться. Отбирают прозрачный экстракт (2—3 мл) пипеткой и фильтруют через бумажный фильтр ("синяя лента") в стеклянные стаканы.

Построение градуировочных графиков. Включают и настраивают фотометр так же, как и при анализе водных растворов, устанавливают светофильтр на излучение лития и фотометрируют стандартные экстракты начиная с самого разбавленного. "Нуль" микроамперметра устанавливают по метилизобутилкетону. После каждого измерения распылительную систему промывают метилизобутилкетоном до возвращения стрелки в нулевое положение. Градуировочный график строят в координатах "показание микроамперметра — концентрация кадмия в одном стандартном растворе".

Определение содержания кадмия в растворе. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки раствором $5 \cdot 10^{-4}$ М серной кислоты и тщательно перемешивают. В кварцевый стакан вместимостью 100 мл переносят 5 мл анализируемого раствора, вводят 5 мл 0,1 М раствора LiI и 5 мл метилизобутилкетона. Экстракцию комплекса кадмия и фотометрирование проводят так же, как и в случае стандартных водных растворов. Получают не менее трех результатов и по градуировочному графику находят концентрацию кадмия.

3.1.12. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия

Атомно-абсорбционный метод основан на резонансном поглощении характеристического излучения элемента его невозбужденными атомами, находящимися в свободном состоянии, т. е. в состоянии "атомного пара". В результате поглощения кванта света, валентные электроны атома возбуждаются и переходят на ближайшие разрешенные энергетические уровни, а резонансное излучение, проходящее через плазму, ослабляется. Ослабление резонансного излучения элемента, падающего на плазму с интенсивностью I_0, до интенсивности для выходящего светового потока I происходит по экспоненциальному закону, который идентичен закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-klC}$$

где k — коэффициент поглощения, рассчитанный на 1 моль элемента для центра линии поглощения; l — толщина поглощающего слоя плазмы; C — концентрация поглощающих атомов.

Логарифмирование этого выражения и переход от натуральных к десятичным логарифмам дают зависимость:

$$A = \lg I_0/I = klC$$

где A — абсорбция поглощающего слоя плазмы; k — атомный коэффициент абсорбции.

При постоянной толщине поглощающего слоя градуировочный график, построенный в координатах A—C, представляет собой собой прямую, проходящую через начало координат.

Так как подавляющее большинство свободных атомов находится в основном, невозбужденном состоянии, то значения атомного коэффициента абсорбции для элементов очень высоки и достигают $n \cdot 10^8$, что примерно на три порядка выше молярных коэффициентов поглощения светового излучения, полученных для растворов ($\varepsilon = n \cdot 10^5$). Это в известной степени обусловливает низкие абсолютные и относительные пределы обнаружения элементов атомно-абсорбционным методом: первые составляют 10^{-12}—10^{-14} г, вторые — 10^{-5}—10^{-8} %.

Для атомизации вещества в атомно-абсорбционной спектрофотометрии используют пламена различных типов и электротермические атомизаторы. Последние основаны на получении поглощающего слоя свободных атомов элемента путем импульсного термического испарения вещества (кювета Львова, графитовый трубчатый атомизатор, лазерный испаритель и др.). Пламенная атомизация вещества получила большое распространение в аналитической практике, так как она обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-6}—10^{-7} %) и хорошую воспроизводимость результатов анализа (1—2 %) при достаточно высокой скорости определений и небольшой трудоемкости работ. Число элементов, определяемых методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с использованием низкотемпературных пламен, значительно больше, чем определяемых методом фотометрии пламени, так как в первом случае роль плазмы ограничена только атомизацией вводимых в нее веществ. По технике эксперимента оба метода близки: анализируемое вещество переводят в раствор, который затем распыляют в пламя. Аналогичны и помехи, имеющие физическую и химическую природу (см. разд. 3.1.12). Спектральные помехи в атомно-абсорбционной спектрофотометрии практически отсутствуют: линии поглощения имеют небольшую ширину, а разрядные лампы с полым катодом (источник света) не излучают молекулярных полос.

По сравнению со спектром испускания спектр атомного поглощения элемента проще, так как состоит только из спектральных линий резонансной серии. В то же время среди линий резонансной серии имеются такие, которые в спектре испускания отсутствуют вследствие высоких потенциалов их возбуждения. Последние спектральные линии некоторых элементов (Co, Cr) смещены в спектре поглощения в более коротковолновую область по сравнению с наиболее яркими эмиссионными спектральными линиями.

Концентрация свободных атомов элемента в плазме зависит не только от его концентрации в анализируемом растворе, но и от степени диссоциации молекул, в виде которых он вводится в пламя или же образующихся в результате химических реакций, протекающих в плазме. Поэтому при атомно-абсорбционном определении элементов, дающих термически устойчивые оксиды (оксиды

алюминия, кремния, ниобия, циркония и др.), требуются высокотемпературные пламена, например пламя ацетилен-оксид азота (N_2O). Тем не менее в низкотемпературных пламенах (пропан-воздух) атомизируется большинство металлов, не излучающих в этих условиях вследствие высоких потенциалов возбуждения их резонансных линий: это медь, свинец, кадмий, серебро и др. Всего методом атомной абсорбции определяют более 70 элементов в веществах различной природы: металлах, сплавах, горных породах и рудах, технических материалах, нефтепродуктах, особо чистых веществах и др. Наибольшее распространение метод получил при определении примесей и микропримесей, но его применяют и для определения высоких концентраций элементов в различных объектах. К недостаткам атомно-абсорбционной спектрофотометрии следует отнести сложность оборудования и высокую его стоимость.

Количественное определение элементов в атомно-абсорбционном методе заключается в измерении относительной интенсивности двух световых потоков. Один из них проходит через плазму с введенным в нее анализируемым веществом, другой является контрольным. Аналитический сигнал может быть получен двумя способами. Согласно первому способу осуществляют последовательное во времени измерение интенсивности одного светового потока, прошедшего через поглощающий слой без анализируемого вещества, и затем измерение интенсивности светового потока, прошедшего через пламя с анализируемым веществом. Для такого варианта измерения используют однолучевые приборы. Применение однолучевых приборов возможно только при условии высокой стабильности атомизатора и источника монохроматического излучения. Второй способ состоит в одновременном измерении интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через пламя с анализируемым веществом, а другой — не проходит. В этом случае применяют двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры. Принципиальная схема такого прибора с пламенной атомизацией анализируемого вещества представлена на рис. 3.27. Одна часть монохроматического излучения элемента от лампы с полым катодом проходит через пламя и фокусируется на входной щели монохроматора. Другая часть светового потока минует пламя и затем совмещается с первой с помощью тонкой пластинки. Выделенное монохроматическое излучение попадает на фотоумножитель или фотоэлемент. После усиления фототока он регистрируется измерительным прибором. Раствор поступает в пламя через горелку (атомизатор).

Важнейшей проблемой в атомной абсорбции является отделение резонансного излучения элемента в пламени при данной длине волны от аналитического сигнала. Для этого падающее на поглощающий слой и контрольное (не проходящее через пламя) излучение модулируют или с помощью вращающегося диска с

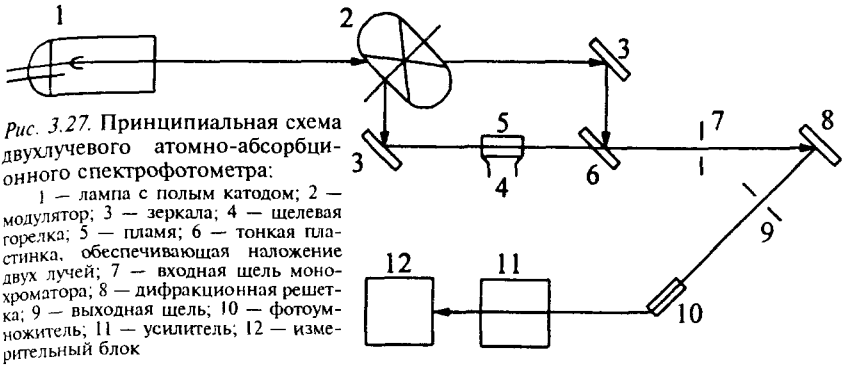


Рис. 3.27. Принципиальная схема двухлучевого атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — лампа с полым катодом; 2 — модулятор; 3 — зеркала; 4 — щелевая горелка; 5 — пламя; 6 — тонкая пластинка, обеспечивающая наложение двух лучей; 7 — входная щель монохроматора; 8 — дифракционная решетка; 9 — выходная щель; 10 — фотоумножитель; 11 — усилитель; 12 — измерительный блок

отверстиями, или путем питания лампы с полым катодом переменным или импульсным током. Усилитель имеет максимальный коэффициент усиления для той же частоты, с которой модулируется излучение полого катода. Лампы с полым катодом обычно одноэлементны и, чтобы определить другой элемент, нужно сменить лампу, что увеличивает время анализа. Многоэлементные лампы, которые используют в атомно-абсорбционных многоканальных спектрофотометрах, позволяют одновременно определять несколько элементов. Атомно-абсорбционный метод может быть полностью автоматизирован, начиная от операции подачи проб до обработки результатов измерений. Производительность метода составляет до сотен определений в 1 ч.

Практические работы

Работа 1. *Определение меди в растворе*

Метод основан на поглощении атомами меди в пламени пропан-бутан-воздух резонансного излучения спектральной линии 324,7 нм ($4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$), получаемого от лампы с полым катодом.

Приборы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с щелевой горелкой.

Атомизатор: пламя пропан-бутан-воздух.

Лампа с полым катодом (на медь, λ = 324,7 нм, ток разряда 5 мА).

Раствор соли меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с концентрацией меди 1000 мкг/мл. Навеску соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (хч) 1,965 г ($F = M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}/A_{Cu}$ = 3,929) растворяют в 50 мл H_2SO_4 (1:20), переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор соли меди с концентрацией меди 100 мкг/мл. Переносят 10 мл исходного раствора соли меди в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят четыре стандартных раствора, содержащих соответственно 1, 2, 4 и 8 мкг/мл меди. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 1,00; 2,00; 4,00 и 8,00 мл рабочего раствора соли меди, доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика. Включают спектрофотометр, устанавливают в рабочее положение лампу с полым катодом (на медь) и дают прогреться электронной системе в течение 15—30 мин. Устанавливают значение разрядного тока лампы, указанное в инструкции. Подбирают необходимую степень усиления, напряжение для фотоумножителя и постоянную времени. Выводят на щель монохроматора аналитическую линию меди (324,7 нм) по максимальному отклонению стрелки измерительного прибора. Устанавливают измерительную стрелку на "100" по шкале пропускания T, или на "0" по шкале поглощения A, изменяя ширину щели. Ширина щели не должна превышать 0,1 мм, в противном случае увеличивают напряжение тока для фотоумножителя или степень усиления.

Устанавливают по ротаметрам нужный расход сначала воздуха (480 л/ч), затем пропан-бутановой смеси и поджигают ее (поджиг начинают несколько раньше, чем подачу горючего газа). Проверяют работу распылителя и стабильность пламени. Внутренний конус пламени должен иметь минимальную высоту при сохранении зеленовато-голубой окраски. Корректируют нуль-прибора при распылении в пламя дистиллированной воды с помощью рукоятки "установка нуля".

Поочередно фотометрируют стандартные растворы не менее трех раз каждый, начиная с наименее концентрированного. После каждого стандартного раствора устанавливают нулевое поглощение прибора по дистиллированной воде. По результатам измерения поглощения стандартных растворов строят градуировочный график в координатах "абсорбция A — концентрация меди C (в мкг/мл)".

Определение содержания меди в растворе. Анализируемый раствор в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрирование раствора выполняют так же, как и эталонные, предварительно проверив положение нуля прибора по дистиллированной воде. Измерение проводят не менее пяти раз. Рассчитывают содержание меди в 100 мл раствора, находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Работа 2. *Определение серебра в сульфидно-цинковых люминофорах*

Серебро является активирующей добавкой в ряде люминофорных материалов, широко применяющихся в производстве люминесцентных ламп, телевизионных трубок, радиолокационных экранов, в рентгенодиагностике. Атомно-абсорбционное определение этого элемента проводят по наиболее чувствительной линии поглощения 328,1 нм. Предел обнаружения серебра, который обычно оценивается величиной поглощения 0,005 для пламени при длине поглощающего слоя 10 см, составляет при атомизации в пламени пропан-воздух 0,04—0,1 мкг/мл. Помехи от других элементов, присутствующих в анализируемом растворе, на поглощение серебра весьма незначительны. Так, на анализ растворов с концентрацией серебра 10—50 мкг/мл присутствие 500 мкг/мл цинка, меди, железа, марганца и других элементов не оказывает никакого влияния на величину аналитического сигнала. В случае больших концентраций влияние помех должно быть изучено. Градуировочный график для серебра прямолинеен при концентрации элемента менее 5 мкг/мл.

Приборы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом (на серебро, $\lambda = 328{,}1$ нм, ток разряда 12 мА).

Атомизатор: пламя пропан-бутан-воздух.

Раствор $AgNO_3$ с концентрацией серебра 1000 мкг/мл. Навеску нитрата серебра $AgNO_3$ 0,1575 г ($F_{AgNO_3}/A_{Ag} = 1{,}575$) переносят из бюкса в мерную колбу вместимостью 100 мл, используя для этого 40—60 мл дистиллированной воды, подкисленной 2—3 каплями 6 М HNO_3. Раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор $AgNO_3$ с концентрацией серебра 100 мкг/мл. Переносят 10 мл раствора с концентрацией по серебру 1000 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Азотная кислота, концентрированная.

Раствор $Zn(NO_3)_2$, 10%-ный.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят две серии стандартных растворов. Для приготовления первой серии в четыре мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора серебра с концентрацией 100 мкг/мл, доводят объем содержимых колб до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Вторую серию готовят аналогично предыдущей серии, но в каждую мерную колбу

дополнительно вносят по 14 мл 10%-го раствора $Zn(NO_3)_2$ и 4 мл концентрированной азотной кислоты.

Построение градуировочных графиков (см. работу 1).

Определение содержания серебра в пробе. Навеску 1 г люминофора, содержащего 100—1000 мкг серебра, переносят из бюкса в стакан из термостойкого стекла, в который предварительно было внесено 6 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл воды. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают содержимое на водяной бане до полного разложения пробы. Переносят стакан на электроплитку и кипятят несколько минут раствор до достижения полной прозрачности. Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют анализируемый раствор не менее пяти раз так же, как и эталонные.

Определяют содержание серебра по градуировочному графику, построенному с использованием стандартных растворов второй серии. Рассчитывают воспроизводимость результатов анализа с помощью "идеального" и реального градуировочных графиков (см. разд. 2.2). Определяют аддитивную и мультипликативную систематическую погрешность (параметры перенормировки), возникающие при работе с "идеальным" градуировочным графиком и рассчитывают истинное содержание серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. Кн. 2. / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996. С. 199—269.
2. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высшая школа, 1989.
3. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М.: Госгеолтехиздат, 1958.
4. *Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Физматгиз, 1962.
5. *Свентицкий Н. С.* Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М.: Физматгиз, 1961. 314 с.
6. *Тарасевич Н. И.* Руководство к практикуму по спектральному анализу. М. Изд-во МГУ, 1977. 135 с.
7. *Зайдель А. Н.* Основы спектрального анализа. М.: Физматгиз, 1965. 324 с.
8. *Полуэктов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Наука, 1967. 307 с.
9. *Брицке М. Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.

3.2. Молекулярная спектрометрия

Методы молекулярной спектрометрии позволяют наблюдать результаты взаимодействия электромагнитного излучения с молекулами исследуемого вещества. Соответствующие аналитические сигналы содержат информацию о свойствах пробы, определяемых присутствием поглощающего вещества. Частота сигнала, например частота поглощаемого излучения, отражает природу вещества, его специфические свойства. Интенсивность сигнала —

величина поглощения — зависит от концентрации поглощающего вещества и, таким образом, является мерой концентрации определяемого вещества в пробе.

В аналитической оптической молекулярной спектроскопии наблюдают и исследуют аналитические сигналы в области 100—800 нм, обусловленные электронными переходами внешних, валентных электронов. Поглощение излучения в ИК- и микроволновой области, связанное с изменением вращения и колебания молекул, часто используют в целях идентификации соединений. Методы молекулярной спектроскопии удобны для решения практических задач и широко применяются в аналитической химии.

3.2.1. Методы оптической молекулярной спектроскопии

Используемый для целей химического анализа диапазон электромагнитного излучения охватывает интервал его энергий приблизительно от 100 до 0,01 эВ. Естественно, что процессы, происходящие при взаимодействии вещества с излучением этого *оптического* диапазона, неодинаковы. Сравнительная характеристика излучений оптического диапазона приведена в табл. 3.6.

Каждый из процессов, протекающих в поглощающем или взаимодействующем с излучением центре, является характеристичным для конкретного исследуемого вещества, предоставляя ту или иную информацию о химическом строении и его концентрации в пробе. Поэтому в аналитической оптической молекулярной спектроскопии соответствующие методы можно классифицировать по характеру взаимодействия молекул вещества с излучением конкретного диапазона, имея в виду, что ответственными за возникновение аналитических сигналов являются процессы, указанные в последней колонке табл. 3.6. В соответствии с этим классифика-

Таблица 3.6. **Характеристика излучений оптического диапазона, используемого в аналитической молекулярной спектроскопии**

Область спектра	Длина волны, λ, нм	Волновое число, $\bar{\nu}$, $см^{-1}$	Энергия, эВ	Процесс в поглощающем центре
Инфракрасная				
ближняя	700—1500	15 000—6 600	0,01—1	Колебания молекул
фундаментальная	1500—75 000	6 600—130	-"-	Вращение
микроволновая	75 000—1 000 000	130—10	-"-	молекул
Видимая	400—700	25 000—15 000	1—10	Электронные переходы
Ультрафиолетовая				
ближняя	200—400	25 000—50 000	10—100	То же
вакуумная	< 200	> 50 000		

ционным принципом в аналитической химии практическое значение получили разделы оптической молекулярной спектроскопии, каждый из которых связан с определенным спектральным диапазоном.

Так, энергия квантов инфракрасного излучения (см. табл. 3.6) достаточна лишь для изменения вращательного и колебательного состояний молекул, что используют в методах микроволновой и инфракрасной (ИК) спектрометрии. ИК-спектрометрия является мощным инструментом изучения структуры химических соединений, что обусловлено четкой взаимосвязью между химическим строением и составом исследуемого соединения и характеристическим для них поглощением излучения.

Энергия квантов видимой (~400—700 нм) и ультрафиолетовой (УФ, ~180—400 нм) областей спектра существенно больше, чем для ИК излучения. Поэтому при взаимодействии излучения этих диапазонов с веществом оказываются возможными и электронные переходы, определяющие особенности и возможности соответствующих аналитических методов. Как будет показано в разд. 3.2.3, характер взаимодействия излучения с веществом в видимой и ультрафиолетовой областях спектра может быть различным — это либо поглощение, либо, реже, частичное испускание поглощенного ранее возбуждающего излучения. Аналитические методы, основанные на использовании явления поглощения излучения видимой и УФ областей электронной поглощающей системой, составляют базу абсорбционного фотометрического анализа. Наиболее часто эти методы применяют для определения концентраций поглощающего вещества в растворе, особенно при работе в видимой области спектра. Объясняется это тем, что перевод определяемого химического элемента или вещества в обладающую такими свойствами аналитическую форму осуществляется очень просто — часто воздействием на определяемое вещество соответствующего аналитического реагента при подходящих условиях.

Поглощение излучения, отвечающего УФ диапазону, можно связать с определенными электронными переходами, обусловленными строением молекулы исследуемого вещества. Это позволяет по спектрам поглощения в УФ области получать также качественную информацию о наличии определенных групп атомов в этих молекулах.

Техника измерения поглощения излучения видимого и УФ диапазонов заключается в измерении интенсивности лучистого потока, прошедшего через пробу. В этом сущность фотометрии как приема измерений. Любые изменения в пробе, вызывающие уменьшение интенсивности прошедшего лучистого потока, закономерно приводят к возникновению соответствующего сигнала. С точки зрения собственно фотометрии ослабление интенсивности излучения при прохождении его через пробу может быть свя-

зано и с его экранированием или рассеиванием какой-либо дисперсной системой. Последнюю можно получить с помощью аналитической реакции осаждения. С таким способом регистрации ослабления интенсивности лучистого потока пробой аналитический метод называется *фототурбодиметрией*. Измерение интенсивности потока, рассеянного дисперсной системой, также можно связать с концентрацией определяемого вещества и реализовать метод *фотонефелометрии*.

В некоторых случаях молекулы при поглощении квантов энергии могут испускать излучение в видимой области спектра. Интенсивность этого излучения, естественно, также связана с концентрацией интересующего исследователя вещества в пробе. Использование такого рода электронных спектров испускания — фотолюминесценции для химико-аналитических целей составляет основу другого метода — *флуориметрического*.

Взаимодействие излучения оптического диапазона и, в частности, видимого — многогранный, достаточно просто реализуемый процесс. Поэтому в аналитических целях могут быть использованы его многие особенности. Укажем еще некоторые аналитические методы, применяемые в основном для решения специфических задач. Это *метод комбинационного рассеяния света*, связанный с использованием явления модулирования интенсивности падающего светового потока частотами колебаний молекул или определенных атомных групп и структурных элементов в них. Другие примеры (они не рассматриваются в данном учебнике) — *методы рефрактометрии* и *поляриметрии*. Первый основан на использовании явления преломления света, второй — на способности так называемых оптически активных соединений к вращению плоскости поляризации света.

3.2.2. Молекулярный абсорбционный анализ

Процессы взаимодействия молекулы, являющейся сложной электронной системой, с излучением оптического диапазона составляют основу для получения подробной информации о природе и структуре исследуемого вещества и о его содержании в пробе. Бóльшая химико-аналитическая информативность молекулярных спектров по сравнению с рассмотренными ранее атомными спектрами объясняется возникновением при взаимодействии молекулы с излучением различных энергетических состояний молекул — вращательного, колебательного и электронного. Соотношение между энергетическими уровнями молекулы иллюстрирует схема, приведенная на рис. 3.28, из которого видно, что полная энергия молекулы как многоэлектронной системы есть сумма энергий движения электронов, колебаний атомов в молекуле, вращения молекул и в дополнение к этому кинетической энергии поступа-

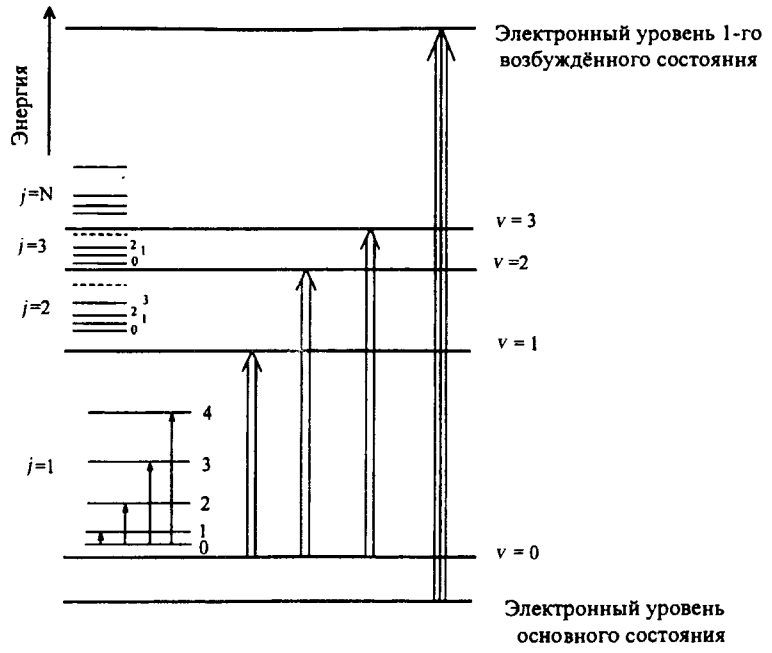


Рис. 3.28. Относительное расположение вращательных (j), колебательных (υ) и электронных уровней в молекуле (схема):

j — вращательные квантовые числа; υ — колебательные квантовые числа. Вертикальные стрелки соответствуют возможным переходам между энергетическими уровнями

тельного движения всей молекулы в целом. Первые три вида движения подчиняются законам квантовой механики и, хотя и совершаются одновременно, как видно из рис. 3.28, сильно различаются по энергиям. Поэтому при рассмотрении возникновения аналитических сигналов, реализуемых в методах молекулярной оптической спетроскопии, соответствующие изменения трех указанных составляющих энергии молекулы можно рассматривать отдельно. Более того, именно усложненный характер взаимодействия молекулы с излучением по мере возрастания его энергии — переход от вращательных к колебательным и электронно-колебательно-вращательным спектрам — и позволяет получать различного рода химико-аналитическую информацию в зависимости от характера решаемой практической задачи.

Методы молекулярного абсорбционного анализа применяются в различных областях химической технологии и науки. В основном их назначение направлено на решение двух основополагающих химико-аналитических задач: идентификацию и количественное определение соединений. В целях идентификации наиболее широко

используется ИК спектрометрия и в существенно меньшей степени электронная спектрометрия, эти методы эффективны особенно для исследования органических веществ. В количественном анализе большее распространение получили более простые и универсальные методы фотометрического и флуориметрического анализа, пригодные для определения самых разнообразных веществ как органической, так и неорганической природы. В соответствии с этим в данной главе дается информация о способах решения проблем идентификации; количественные методы приведены далее.

Идентификация соединений основана на индивидуальности их ИК или электронных спектров. Сравнивая спектр пробы, полученной экспериментатором, с образцовым, имеющимся в данной лаборатории или описанным в справочных или других литературных источниках, можно сделать в той или иной степени достоверные качественные выводы. Обычно наиболее надежной является идентификация некоторых определенных фрагментов в молекуле соединения.

Рассмотренную возможность дополняет структурно-групповой или, как говорят, *функциональный анализ*. В данном случае по наличию (или отсутствию) в спектрах определенных характеристических участков поглощения — *полос поглощения* — можно сделать более обоснованный вывод о химической природе исследуемого вещества, например, выяснить, к какому классу соединений относится изучаемое органическое соединение, имеются ли в его молекуле фрагменты с кратными связями, гидроксил-, карбонил-, амино-, нитро- и другие функциональные группы.

ИК спектроскопия основана на регистрации поглощения излучения вследствие колебания и вращения молекул. Теоретическое рассмотрение колебаний многоатомных молекул весьма сложно. Поэтому в аналитической практике выводы из ИК спектров делают на основании полуэмпирических исследований колебаний фрагментов молекул, рассматривая колебательное движение атомов в молекуле с точки зрения классической физики. Сложное колебательное движение принимают равным сумме колебаний отдельных атомов в молекуле или группе, то есть используют принцип наложения ряда гармонических осцилляторов. Это допустимо в том случае, если составляющие амплитуды не слишком велики. Такие наиболее простые колебания называют *нормальными*.

Полная энергия колебаний многоатомной молекулы $E(\upsilon_1, ..., \upsilon_n)$ принимается равной сумме энергий нормальных колебаний:

$$E(\upsilon_1, ..., \upsilon_n) = hc \sum_{i=1}^{N} \omega_i(\upsilon_i + 1/2)$$

где h — постоянная Планка; c — скорость распространения электромагнитного излучения; ω_i — частота колебаний атомов в мо-

лекуле, $см^{-1}$; υ_i — колебательные квантовые числа, $i = 1, ..., n$; N — число нормальных колебаний.

Число возможных нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в системе из n атомов. Оно может быть рассчитано по формуле $N = 3n - 5$ для линейных молекул и $N = 3n - 6$ для нелинейных молекул. При этом не все колебания оказываются активными в ИК спектрах. В них проявляются лишь те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы, поскольку только в этом случае они могут возбуждаться электромагнитным полем поглощаемого излучения. Число нормальных колебаний N всех атомов в молекуле дают серии состояний с различными значениями колебательного квантового числа υ_i, отсюда становится понятным появление очень большого числа полос поглощения в спектрах многоатомных молекул и чрезвычайно сильное усложнение всей наблюдаемой картины.

Предположение о взаимной независимости колебаний отдельных атомов в молекуле, описываемое моделью гармонического осциллятора, очень существенно для практики. Это обстоятельство позволяет с помощью экспериментально полученных спектров исследуемых соединений достаточно четко идентифицировать частоты, соответствующие наблюдаемым полосам поглощения.

Нормальные колебания атомов в молекулах подразделяют на два типа — *валентные* и *деформационные*. Валентные колебания (ν) возникают вследствие изменения межатомного расстояния в направлении химической связи между атомами, то есть за счет изменения межъядерного расстояния. Деформационные колебания (δ) связаны с изменением величины валентных углов. Каждый из указанных типов колебаний может осуществляться в симметричном и несимметричном вариантах. Простейшей иллюстрацией являются соответствующие колебания атомов в молекуле воды (О—О; О—Н) (рис. 3.29). В приведенном на рис. 3.29 примере хорошо видно, как проявляют себя деформационные колебания молекулы воды в спектре неорганического соединения.

Многочисленные структурные группы поглощают излучение вне зависимости от остальных частей молекулы в очень узкой, строго ограниченной области. Эти частоты, измеренные в "обратных" см ($см^{-1}$) называют *характеристическими*, или *групповыми*. Общие сведения о частотах, наблюдаемых в ИК спектрах, приведены в табл. 3.7.

Таким образом, идентификацию исследуемого соединения в ИК спектрометрии выполняют по характеристическим частотам нескольких групп. Сведения об этих частотах образуют промежуточный массив данных, приводимых в виде таблиц, атласов спектров и схем в справочной и периодической литературе. Нередко используют эталонные спектры, полученные в лаборатории. В по-

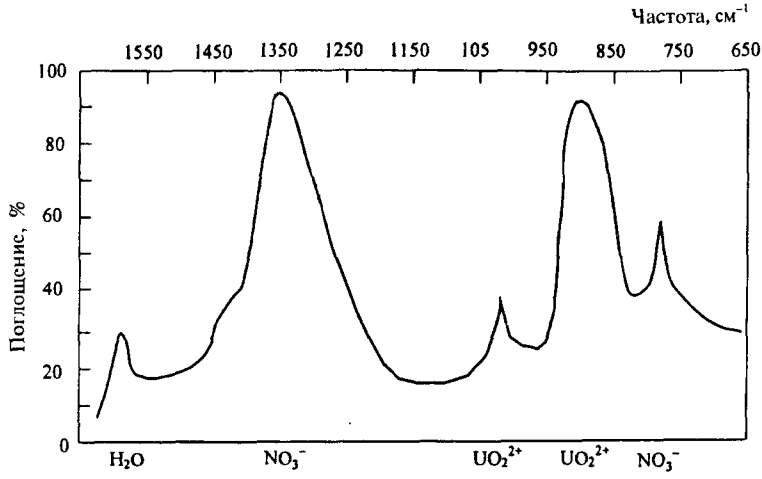


Рис. 3.29. Инфракрасный спектр гидрата нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

следнее время данные о спектрах и свойствах исследуемых соединений вводят в соответствующие системы базы данных, реализуемых с помощью персональных компьютеров, распознавание соединений по их спектрам проводят путем сопоставления экспериментальных и введенных в память данных. При этом применяют два подхода — частичное или полное согласование. В первом случае наиболее четкие и узкие полосы в спектре сравнивают с хранящимися в памяти компьютера данными о характеристических частотах. Во втором случае сначала выполняют некую стандартную процедуру преобразования измеренного спектра, полученный результат представляет собой образ, по которому компьютер ведет поиск и сопоставление с имеющимися в его памяти спектрами. Программируются такие критерии сходства спектров, которые обычно ре-

Таблица 3.7. **Характеристические частоты в ИК спектрах**

Частота, $\tilde{\nu}$, $см^{-1}$			
500	700	1900	2400 3700
Деформационные колебания тяжелых атомов X = C, O, N Y = C, N	Валентные колебания X=Y (двойная связь)	Валентные колебания X≡Y (тройная связь)	Валентные колебания X—H

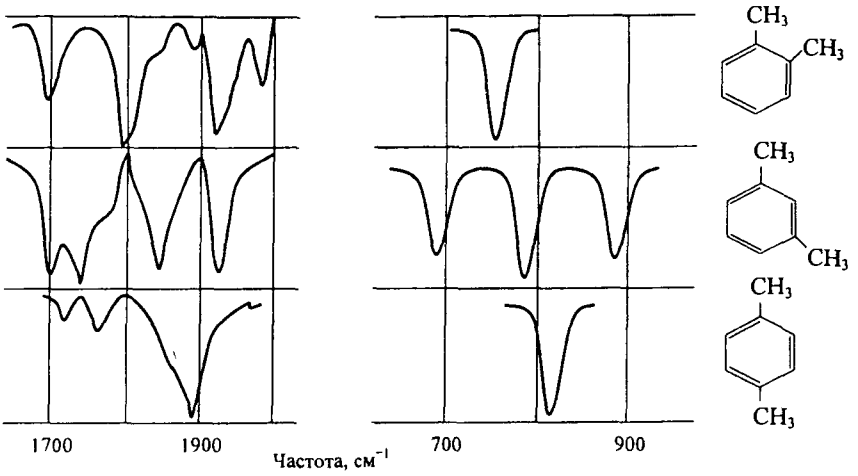


Рис. 3.30. Инфракрасные спектры изомерных ксилолов

шают расчетным способом. Логика, заложенная в соответствующее программное обеспечение, естественно, заимствована из практически установленных общих правил интерпретации спектров.

При обнаружении отдельных групп по характеристическим частотам обычно руководствуются многократно проверенными на практике правилами:

— отсутствие характеристической полосы является более надежным доказательством отсутствия искомой атомной группы, чем ее присутствие при появлении соответствующей полосы;

— не все полосы поглощения в ИК спектре всегда можно интерпретировать;

— выводы из ИК спектров следует сравнивать с данными других методов исследования или другими экспериментально найденными характеристиками изучаемого вещества.

Пример применения этих правил иллюстрирует рис. 3.30: отыскание деформирующих и валентных колебаний в спектрах изомеров диметилбензола позволяет идентифицировать каждый из них.

УФ спектроскопия. Идентификация по электронным спектрам поглощения основана на использовании избирательного поглощения органических веществ в ультрафиолетовой и примыкающей к ней видимой области спектра. Теория и происхождение электронных спектров поглощения рассмотрены в разд. 3.2.3.

По сравнению с ИК спектрами электронные спектры поглощения менее информативны, хотя каждое соединение и обладает достаточно характерным спектром поглощения. С определенной степенью достоверности в некоторых случаях, особенно при ис-

следовании соединений одного класса, удается идентифицировать структурные фрагменты поглощения молекул. Для этого, разумеется, исследуемое соединение должно быть выделено в чистом состоянии.

Корреляцию положения и интенсивности полос поглощения в УФ области с наличием определенных групп атомов осуществляют с помощью справочных таблиц и приема аналогий, работая со спектрами, снятыми при строго оговоренных условиях эксперимента. При проведении анализа особенно важен выбор растворителя, его поглощение в исследуемой области спектра, конечно, должно отсутствовать.

Избирательное поглощение квантов излучения видимой и ультрафиолетовой областей связано с наличием в молекулах органических соединений определенных групп атомов, ответственных за это явление. Такие группы атомов принято называть *хромофорами*. В настоящее время под хромофорами понимают ненасыщенные группы, присутствие которых в органической молекуле обусловливает поглощение квантов излучения в диапазоне ~180—800 нм. Примеры хромофоров, ответственных за поглощение в УФ и в начале видимой области, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. **Примеры некоторых хромофорных групп**[1]

Название группы	Фрагмент	Пример	Длина волны поглощаемого излучения $\lambda_{макс}$, нм	Молярный коэффициент поглощения ε	Растворитель
Карбонильная	RRC=O	Ацетон	270,6	15,8	Этанол
Карбонильная	RHC=O	Ацетальдегид	293,4	11,8	Этанол
Карбоксильная	−COOH	Уксусная кислота	204	60	Вода
Этиленовая	RCH=CHR	Этилен (газ)	193	10^4	
Ацетиленовая	RC≡CR	Ацетилен (газ)	173	6000	
Азометиновая	=C=N—	Ацетоксим	190	5000	Вода
Азо-	—N=N—	Диазометан (газ)	410	1200	
Нитрозо-	—N=O	Нитробутан	300	100	Диэтиловый спирт
Нитро-	$-NO_2$	Нитрометан	271	18,6	Этанол
Фенильная	C_6H_5—	Бензол	260	230	Циклогексан
Нафтильная	$C_{10}H_7$—	Нафталин	375 314	5560 314	Этанол

[1] Белевский С. Ф., Каретников Г. С. Молекулярный спектральный анализ. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, с. 66.

Обширный экспериментальный материал о влиянии хромофорных групп на положение и интенсивность полос поглощения позволяет формализировать более или менее обоснованные выводы. В практической работе гораздо надежнее пользоваться соответствующими атласами УФ спектров. Поглощение данных хромофоров лишь в первом, достаточно грубом приближении не зависит от окружающих его других атомов. Различные хромофоры или несколько одинаковых хромофоров в одной молекуле оказывают взаимное влияние и изменяют характер полос поглощения, что проявляется в их смещении и в изменении интенсивности поглощения.

Несравненно большее значение электронные спектры поглощения приобрели в количественном анализе, что подробнее рассматривается далее.

3.2.3. Электронные переходы и спектры поглощения

Поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходами электронов между электронными уровнями из основного в возбужденное состояние. Частица, поглотившая квант, через $\sim 10^{-9}$ с переходит обратно в основное состояние и вновь оказывается способной поглощать фотоны. Энергия, выделяющаяся при этом переходе, рассеивается в окружающей среде в виде тепла. Молекулы некоторых веществ могут терять энергию поглощенных квантов, выделяя ее в виде фотонов, тогда реализуется явление фотолюминесценции. Рассмотрим процесс поглощения кванта излучения.

В соответствии с постулатом Бора положение в спектре полосы поглощения (или испускания), например ее частота $\nu_{1,2}$, определяется разностью энергий состояния E_2 и E_1:

$$\nu_{1,2} = (E_2 - E_1)/hc \qquad (3.19)$$

Для реальных молекул вследствие того, что каждый электронный уровень имеет колебательную подструктуру, каждому электронному переходу отвечает некий интервал энергии $E \pm \Delta E$ и, следовательно, некоторый интервал частот $\nu = \nu_{1,2} \pm \Delta\nu$ (см. рис. 3.28). Распределение интенсивности поглощения внутри этого интервала разное, поэтому в спектре появляется имеющая определенную форму полоса поглощения, отвечающая переходу.

Дискретные энергетические состояния молекулы, взаимодействующей с излучением, можно описать на языке квантовой химии с помощью волновых функций основного Ψ_0 и возбужденного Ψ_1 состояний. С другой стороны, в соответствии с классической теорией поглощения излучения электронные переходы между энергетическими уровнями молекул можно связать с коле-

баниями — осцилляциями в терминах физики — отдельных заряженных участков молекулы. Так как этот процесс требует энергетических затрат, энергия излучения в процессе поглощается. С этой точки зрения поглощение излучения молекулы можно описать подобно тому, как это делают физики, а именно, силой электронного осциллятора. Таким образом, в рамках классической электродинамики параметр интенсивности колебаний молекулы и, следовательно, рассматриваемого здесь поглощения, можно охарактеризовать силой электронного осциллятора $f_{1,2\,\text{класс}}$

$$f_{1,2\,\text{класс}} = \frac{8\pi^2\nu^2e^2}{3mc^2}$$

где e — заряд электрона; m — масса осциллятора.

Квантовая теория рассматривает процесс поглощения излучения как вероятностный, и мерой интенсивности здесь служит произведение вероятности электронного перехода на энергию ΔE_{12}. В данном случае она описывается коэффициентом Эйнштейна $B_{0,1}$ для вероятности вынужденного перехода

$$B_{0,1} = \frac{8\pi^3}{3h^2}|R_{0,1}|^2$$

где $R_{0,1}$ — матричный элемент дипольного момента перехода.

Матричный элемент дипольного момента электронного перехода является мерой амплитуды осциллятора в элементе пространства dV:

$$R_{0,1} = \int \psi_0 \hat{M} \psi_1 \mathrm{d}V$$

где $\hat{M}$ — оператор момента перехода.

Для того чтобы вероятность перехода была отлична от нуля и реализовалась возможность поглощения молекулой данного кванта света, должно выполняться условие отличия от нуля момента перехода R_{01} или по крайней мере одного из его компонентов (R_{01x}, R_{01y}, R_{01z}):

$$|R_{01}|^2 = |R_{01x}|^2 + |R_{01y}|^2 + |R_{01z}|^2$$

При этом вероятность поглощения и связанная с ней интенсивность поглощения пропорциональны величине $|R_{01}|^2$. Таким образом, сила электронного осциллятора в квантовой электродинамике есть величина, равная

$$f_{0,1} = \frac{8\pi^2 m\nu}{he^2}|R_{0,1}|^2$$

В многоатомных молекулах разрешены переходы между энергетическими уровнями, которые соответствуют электронным состояниям с различной симметрией распределения заряда, и переходы без изменения суммарного спина системы (синглет-синглетные переходы). Им в спектре чаще всего соответствуют полосы интенсивного поглощения. Электронные переходы с изменением спина (например, синглет-триплетные) запрещены.

Разрешенным переходам соответствует большая вероятность и, следовательно, высокая интенсивность поглощения, характеризуемая *интегральным молярным коэффициентом поглощения* $\varepsilon(\bar{\nu})$ и связанная с силой осциллятора:

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \varepsilon \cdot (\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{\pi e^2}{mc^2} N_0 f_{0,1} \qquad (3.20)$$

где N_0 — число поглощающих частиц в основном состоянии.

Каждому электронному состоянию соответствует набор колебательных подуровней, поэтому в спектре поглощения наблюдается система полос поглощения, соответствующих электронным переходам между подуровнями основного и возбужденного состояний. В случае фотометрического анализа поглощающее вещество обычно находится в растворе, поэтому межмолекулярное взаимодействие поглощающего вещества и растворителя значительно увеличивает ширину полосы поглощения. Для каждого поглощающего вещества существует определенное распределение интенсивности поглощения по длинам волн. При этом на кривой поглощения, называемой спектром, имеется один или несколько максимумов.

В аналитической молекулярной спектроскопии, основанной на изучении электронных спектров, за поглощение аналитических форм вещества ответственны именно переходы без изменения спина. Теоретическое рассмотрение спектров поглощения не всегда осуществимо, хотя квантовохимические способы расчета энергии электронных переходов, основанные на различных вариантах решения волнового уравнения Шредингера, конечно, имеются. На практике при химико-аналитическом использовании электронных спектров, как правило, исходят из эмпирически полученного материала.

Различные энергии электронных переходов обусловливают появление полос поглощения, неравномерно распределенных по шкале длин волн, что видно из схемы, приведенной на рис. 3.31. Наибольшая часть переходов соответствует ближней ультрафиолетовой области и, что особенно удобно для аналитических целей, видимой области, так как позволяет использовать в аналитических методиках так называемые цветные реакции.

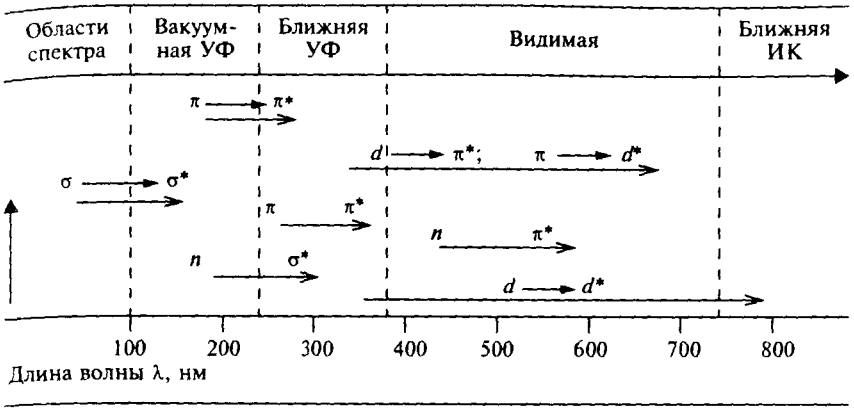


Рис. 3.31. Схема электронных переходов

Цветность как способность к поглощению определенных квантов электромагнитного излучения оптического диапазона зависит от электронного строения молекулы. Обычно ее связывают с наличием в молекуле хромофорных групп, к которым относят группировки атомов, обусловливающие поглощение электромагнитного излучения веществом в видимой (360—800 нм) и УФ областях спектра. Конкретным хромофорным группам соответствуют определенные электронные переходы.

За формирование аналитического сигнала ответственны $d \rightarrow d^*$-переходы, переходы с переносом заряда $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы. Переходы $d \rightarrow d^*$ характерны для аква-ионов и некоторых комплексов соединений *d*-элементов с не полностью заполненными *d*-орбиталями, когда возможность осуществления переходов возникает вследствие нарушения симметрии распределения электронной плотности и расщепления основного электронного состояния иона металла в поле лиганда. Переходы с переносом заряда возможны при наличии в молекуле или сложном ионе доноров и акцепторов электронов, когда имеет место электронный переход с орбитали, локализованной на атоме акцептора, на орбитали, локализованные на атоме донора или, что реже, наоборот. Такими переходами объясняется интенсивная окраска, например, тиоцианата железа(III), гетерополисоединений, сложных ионов типа MnO_4, CrO_4^{2-}, комплексов *d*-элементов с бесцветными органическими реагентами (комплексы никеля с диметилглиоксимом, железа с 1,10-фенантролином и др.) и молекул органических соединений, когда в них одновременно входят электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ свойственны молекулам органических соединений с сопряженными С—С-связями, когда в результате дело-

кализации — обобществления π-электронов — энергия их возбуждения снижается и становится равной энергии квантов электромагнитного излучения оптического диапазона. Такие переходы обусловливают окраску многих органических соединений, используемых в органическом фотометрическом анализе в качестве аналитических форм определяемых веществ, например азосоединений, полиметиновых, хининиминовых, трифенилметановых красителей. Если молекула органического соединения содержит комплексообразующие группы и способна образовывать комплексы с ионами металлов, то происходящее при этом изменение энергии π-электронов и, следовательно, осуществление $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода вызывает появление или изменение окраски комплекса по сравнению с исходным соединением при данном значении pH раствора. Такое органическое соединение называют *органическим аналитическим реагентом*, а группировку атомов, обеспечивающую взаимодействие этого реагента с ионами металлов, — *функционально-аналитической группой.* Комплексообразующие реагенты широко используют в аналитической практике. Это, например, такие реагенты, как арсеназо III, эриохромовый черный Т, ксиленоловый оранжевый, дитизон и многие другие.

Сравнительная характеристика электронных переходов приведена на рис. 3.31.

Как следует из рассмотренной выше теории, молярный интегральный коэффициент поглощения $\varepsilon(\bar{\nu})$ (3.20) и момент перехода $R_{0,1}$ можно связать между собой через силу электронного осциллятора. С другой стороны, силу осциллятора можно рассчитать, исходя из экспериментальных измерений интегрального поглощения. Таким образом, можно заключить, что сила осциллятора определяет некое эффективное число электронов, осцилляция которых ответственна за появление всей полосы поглощения при соответствующем электронном переходе.

Помимо молярного интегрального коэффициента поглощения интенсивность поглощения может быть охарактеризована определяемым экспериментально *средним молярным коэффициентом поглощения* ε, а также коэффициентом поглощения в максимуме полосы поглощения $\varepsilon_{\lambda\,\text{макс}}$ или при данной длине волны ε_λ. Использование наиболее интенсивных полос поглощения в спектре аналитической формы обеспечивает наименьший предел обнаружения.

3.2.4. Основной закон поглощения

При прохождении светового потока через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока I согласно закону Бугера—Ламберта—Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda lC} \qquad (3.21)$$

где I_0 — интенсивность падающего потока; ε_λ — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l — толщина поглощающего слоя; C — концентрация поглощающего вещества, моль/л. Запишем зависимость (3.21) в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l C \qquad \lg(I/I_0) = A = \varepsilon_\lambda l C \tag{3.22}$$

Величину $\lg(I_0/I)$ (3.22), характеризующую поглощательную способность вещества в растворе, называют *оптической плотностью*. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно, поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют также *поглощением*, или *светопоглощением* и обозначают буквой A. Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрации и толщине поглощающего слоя величина A зависит от длины волны.

Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы спектрального прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (в %):

$$T = (I/I_0) \cdot 100$$

Показания таких приборов при выполнении фотометрических определений пересчитывают по формуле:

$$A = \lg(1/T)100 = 2 - \lg T$$

Зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной толщине поглощающего слоя изображается в виде градуировочного графика, его строят при выполнении практических работ при строгом соблюдении конкретных условий проведения анализа.

Молярный коэффициент поглощения, определяющий предел обнаружения вещества, характерный для данного метода, равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/л. Если концентрация дана в массовых единицах, тогда угловой коэффициент соответствует коэффициенту поглощения k. Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon_\lambda \approx n \cdot 10^5$. Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\approx n \cdot 10^4$ и даже $(1 \div 2) \cdot 10^5$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера—Ламбер-

та—Бера (3.22), можно определить нижнюю границу диапазона определяемых концентраций вещества $C_{мин}$ по формуле:

$$C_{мин} = A_{мин}/\varepsilon_\lambda l$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{мин} = 0{,}005$, получим $C_{мин} = 0{,}005/(10^4 l) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощающего слоя или сконцентрировать вещество, например, путем экстракции.

Закон Бугера—Ламберта—Бера строго справедлив лишь по отношению к разбавленным растворам и при соблюдении определенных условий. Применительно к аналитическим целям условия таковы: постоянство состава поглощающих частиц в растворе, что определяется выбранной аналитической реакцией и условиями ее проведения; монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, что обеспечивается в основном конструкционными параметрами фотометрического прибора, в частности способом монохроматизации излучения; постоянство температуры.

Если поглощение раствора аналитической формы не подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе с использованием прямолинейного градуировочного графика. Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика возможно получение достаточно точных результатов анализа. И все же подчинение поглощения раствора аналитической формы закону Бугера—Ламберта—Бера в общем случае остается основным принципиальным условием осуществимости фотометрического анализа.

Причинами несоблюдения закона Бугера—Ламберта—Бера могут быть химические и инструментальные факторы. Химические причины — это участие поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с аналитической. Схема, приведенная на рис. 3.32, для гипотетического случая определения иона металла M^{n+} с использованием реагента H_nR показывает возможные побочные реакции. Следовательно, исключительно важное значение имеет обеспечение протекания основной аналитической реакции и подавление побочных процессов, что допустимо только при знании химизма осуществляемой аналитической реакции и соответственно возможности управления им. Оптимальные условия реакции при определении ионов металлов с использованием некоторых комплексообразующих реагентов можно найти расчетным путем. Как правило, рекомендуемые условия фотометрического определения оптимизированы, и поэтому при выполнении анализа необходимо строго соблюдать ход работы, изложенный в методике. Приведем такой пример. Растворы дихроматов не подчи-

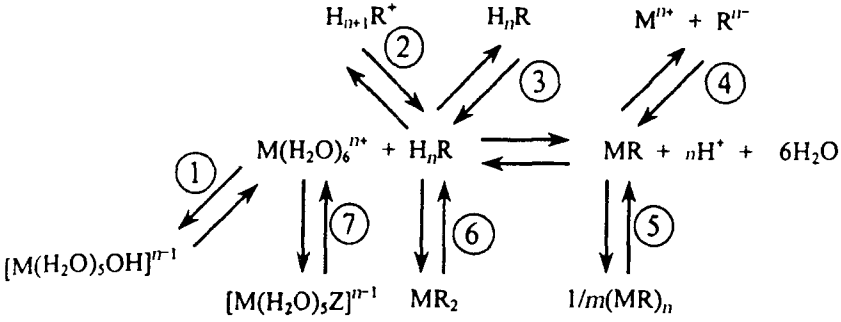


Рис. 3.32. Возможные химические реакции, вызывающие отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера при фотометрическом определении иона металла M^{n+} с помощью органического реагента H_nR:

1 — гидролиз иона металла; 2 — протонирование реагента; 3 — таутометрия реагента; 4 — ионизация комплекса; 5 — полимеризация комплекса; 6 — образование комплекса другого состава; 7 — конкурирующее комплексообразование иона металла с посторонним лигандом

няются закону Бугера—Ламберта—Бера, так как вследствие гидролитической деполимеризации

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

с увеличением концентрации $Cr_2O_7^{2-}$ становится более заметным сдвиг равновесия в сторону образования CrO_4^{2-}. Спектры поглощения ионов $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} различны, поэтому, как видно из рис. 3.33, рост поглощения раствора (*A*) отстает от темпа возрастания концентрации ионов $Cr_2O_7^{2-}$ и возникает отклонение от основного закона поглощения (график 2′). При подкислении раствора дихромата равновесие гидролитической деполимеризации смещается в сторону образования $Cr_2O_7^{2-}$ и отклонение от закона Бугера—Ламберта—Бера практически не проявляется. Отметим, что такого же эффекта можно добиться, добавив в систему щелочь (график 1′). В этом случае равновесие сместится в сторону образования ионов CrO_4^{2-} и, если рассматривать именно обусловленное ими поглощение, преодоление отклонений от основного закона поглощения практически гарантировано, что подтверждает кривая 2 на рис. 3.33.

При образовании малоустойчивых комплексов, например интенсивно окрашенных роданидных комплексов железа(III)

$$Fe^{3+} + nSCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_n]^{3-n} \quad (n = 1—6)$$

отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера вызываются малым и переменным выходом наиболее интенсивно окрашенного

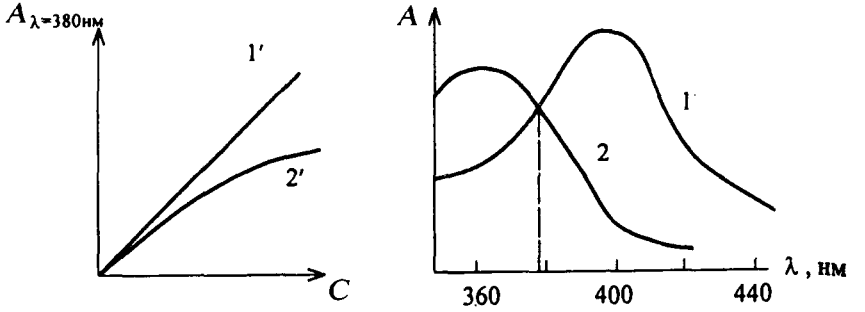


Рис. 3.33. Отклонение от закона Бугера—Ламберта—Бера в системе хромат—дихромат:
1 — CrO_4^{2-} ($\lambda_{макс}$ = 373 нм); 2 — $Cr_2O_7^{2-}$ ($\lambda_{макс}$ = 350 нм)

комплекса $FeSCN^{2+}$, а также образованием смеси окрашенных комплексов. В данном случае избыток реагента позволяет в определенной степени устранить рассматриваемое явление. Чтобы предотвратить протекание недопустимой здесь реакции гидролиза ионов Fe^{3+}, раствор должен быть сильнокислым (см. рис. 3.2, равновесие 1).

Для обеспечения образования в фотометрической системе одного поглощающего соединения необходимо также контролировать pH раствора, особенно при работе с аналитическими органическими реагентами. Например, салициловая кислота (2-оксибензойная, H_2Sal) в зависимости от pH раствора способна образовывать с ионами Fe^{3+} комплексы различных состава и окраски. Так, при pH 2—4 образуется фиолетовый моносалицилат $FeSal^+$, при pH 4—8 — красный дисалицилат $FeSal_2^-$ и при pH ≈ 10 — желтый трисалицилат $FeSal_3^{2-}$. Поэтому, чтобы обеспечить максимальный выход желаемого комплекса, необходимо и соответствующим образом стабилизировать pH раствора.

Инструментальные факторы, вызывающие отклонение от закона Бугера—Ламберта—Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью лучистого потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что "монохроматизация" в данных приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение:

$$A_{\lambda 1, \lambda 2} = Cl \int_{\lambda 1}^{\lambda 2} \varepsilon(\lambda) d\lambda \qquad (3.23)$$

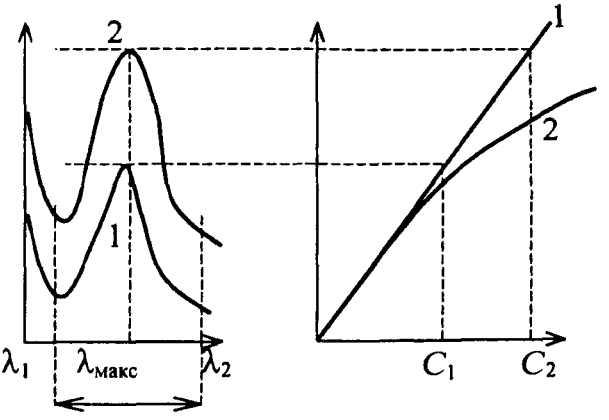


Рис. 3.34. Схема, поясняющая возникновение физических отклонений от закона Бугера—Ламберта—Бера:
1 — зависимость поглощения от концентрации при $\lambda_{макс}$; 2 — то же при $\Delta\lambda$

По мере увеличения поглощающего вещества может изменяться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации, и прямо пропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Ситуацию иллюстрирует рис. 3.34. Например, при концентрациях C_1 и C_2 контур полосы поглощения не совсем одинаков, несколько изменяются численные параметры подынтегральной функции в выражении (3.23) и нарушается прямо пропорциональная зависимость между $A_{\lambda 1, \lambda 2}$ и C. Однако работа с монохроматическим излучением (рис. 3.34, 1) устраняет это нежелательное явление.

Подобное отклонение от основного закона поглощения наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета, особенно при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется вовсе.

Если в растворе имеется несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое из них поглощает излучение независимо от других. Поэтому суммарное поглощение при данной длине волны A_λ будет равно сумме поглощений отдельных компонентов раствора при той же длине волны:

$$A_\lambda = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i C_i$$

Принцип аддитивности может быть положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. Так, измеряя поглощение смеси

двух окрашенных веществ при двух различных длинах волн и зная их молярные коэффициенты поглощения при этих длинах волн, можно составить два уравнения с двумя неизвестными — концентрациями поглощающих веществ. Решение системы уравнений позволяет найти концентрации обоих веществ.

3.2.5. Фотометрический и спектрофотометрический анализ

Фотометрический и спектрофотометрический методы количественного анализа основаны на способности определяемого вещества — компонента смеси или газа, их окрашенных аналитических форм поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Концентрацию поглощающего вещества находят, измеряя поглощение. Поглощение при данной длине волны является, таким образом, материальным воплощением информации о качестве и количестве определяемого вещества и составляет аналитический сигнал.

В практике фотометрического анализа используют УФ, видимую и ИК области спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т. е. в интервале длин волн 400—780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью несложных и относительно недорогих приборов.

В зависимости от используемой для определения поглощения в УФ и видимой областях спектра аппаратуры различают фотометрический и спектрофотометрический анализ. Оба эти метода основаны на общем фотометрическом принципе измерения поглощения, но в первом методе измеряется поглощение полихроматического излучения, во втором — монохроматического (см. разд. 3.2.11).

Фотометрические методы обеспечивают удовлетворительную воспроизводимость получаемых результатов, относительное стандартное отклонение $S_r \approx 0{,}01—0{,}03$. Более совершенный спектрофотометрический метод в большинстве практических случаев улучшает этот показатель.

По сравнению с фотометрами (см. разд. 3.2.11) спектрофотометры позволяют решать более широкий круг аналитических задач. Так, спектрофотометрический метод дает возможность определять вещества по их поглощению в широком диапазоне длин волн, от 190 до 1100 нм, с достижением весьма малого предела определения $\sim 10^{-7}$ моль/л, проводить анализ многокомпонентных смесей, изучать химическое равновесие в растворах с целью

нахождения констант ионизации, устойчивости, гидролиза и других процессов.

Таким образом, фотометрический анализ — более широкое понятие по сравнению со спектрофотометрическим анализом, но, подчеркнем еще раз, оба метода по существу едины, их объединяет общность теоретических положений.

Если определяемое вещество обладает собственным поглощением в УФ или видимой области, то центральное место в фотометрическом анализе приобретает химическая аналитическая реакция. Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, должны обязательно сопровождаться возникновением, изменением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, дающее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться закону Бугера—Ламберта—Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто применяют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и особенно с органическими реагентами, реже реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции образования окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хининиминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Таким образом, общая схема выполнения фотометрического определения едина и включает следующие стадии:

1) подготовку пробы и переведение определяемого вещества или компонента в раствор в реакционноспособной форме;

2) получение окрашенной аналитической формы определяемого вещества в результате проведения цветной реакции при оптимальных условиях, обеспечивающих ее избирательность и чувствительность;

3) измерение поглощения раствора аналитической формы, т. е. регистрация аналитического сигнала при определенных условиях, отвечающих его локализации и наибольшей интенсивности;

4) проверку результата анализа, оценку его воспроизводимости и выдачу окончательного результата с метрологической оценкой.

В зависимости от характера решаемой практической задачи фотометрическое определение можно выполнять собственно фотометрическим или спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение раствора на приборе с низкой или высокой степенью монохроматизации, т. е. на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре. Так как молярный коэффициент поглоще-

ния в максимуме полосы поглощения $\varepsilon_{\lambda\,макс}$, характеризующий чувствительность фотометрического определения, больше среднего $\bar{\varepsilon}$, то спектрофотометрический метод дает выигрыш в чувствительности и точности определения и позволяет измерять меньшие количества вещества.

3.2.6. Условия фотометрического определения и их оптимизация

Фотометрический анализ выполняют при оптимальных условиях, обеспечивающих полноту образования аналитической формы в растворе и отсутствие или минимизацию отклонений от закона Бугера—Ламберта—Бера. Важнейшие из них: оптимальное значение pH раствора, достаточный избыток реагента, селективная аналитическая реакция, наилучшие условия измерения поглощения.

Для выбора оптимального значения pH при постоянных концентрациях анализируемого вещества и реагента предварительно изучают влияние pH на интенсивность окраски раствора при определенной длине волны, ориентируясь на область наибольшего поглощения в случае бесцветного реагента. Для окрашенных растворов оптимум pH соответствует наибольшему различию в поглощении аналитической формы и исходных реагентов. Наиболее благоприятная ситуация складывается тогда, когда наибольшие изменения pH практически не влияют на светопоглощение раствора при условии, что само поглощение по возможности максимально. С химической точки зрения влияние pH сказывается на ионном состоянии определяемого элемента или вещества и исходных реагентов, равновесии аналитической и побочной реакций, выходе и кинетической устойчивости аналитической формы.

Постоянное значение pH в фотометрируемом растворе поддерживают соответствующими буферными растворами или введением кислот или щелочей. Аналитический реагент должен быть введен в количестве, достаточном для превращения всего исследуемого вещества (в определенном интервале концентраций) в аналитическую форму. Из рис. 3.35 видно, что оптимальная концентрация реагента соответствует практически полному переводу исследуемого вещества в аналитическую форму на верхней границе интервала определяемых содержаний, дальнейшее прибавление реагента уже не изменяет вы-

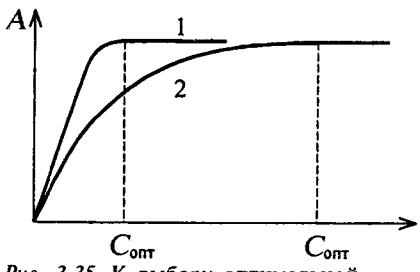


Рис. 3.35. К выбору оптимальной концентрации реагента

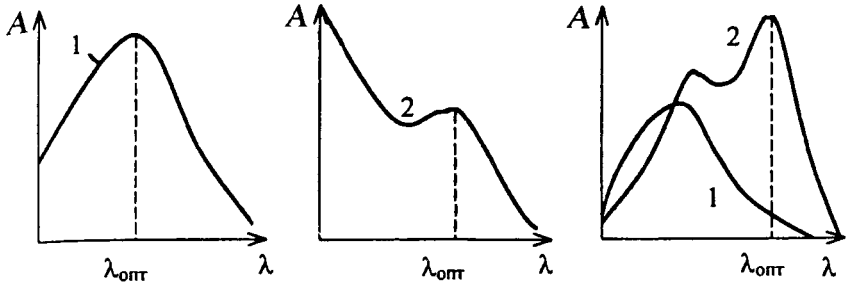


Рис. 3.36. Принцип выбора оптимальной длины волны при фотометрическом определении:
1 — поглощение исходного реагента; 2 — поглощение аналитической формы

ход продукта реакции и светопоглощения раствора. Фотометрируемый раствор должен оставаться истинно молекулярным во всем интервале исследуемых концентраций. Если это условие не соблюдается, необходимо перейти в область более низких концентраций или применять защитные коллоиды, препятствующие образованию твердой фазы, или изменить схему всего определения. Нерастворимые в воде аналитические формы можно избирательно извлекать из водной фазы в органическую путем экстракции. Обычно объем экстракта меньше объема водной фазы, поэтому при экстракции осуществляется также еще и концентрирование определяемого вещества, что позволяет снизить предел обнаружения.

В любом варианте фотометрического анализа поглощение аналитической формы измеряют при оптимальной длине волны, если работают на спектрофотометре, или в оптимальном интервале длин волн при работе на фотоэлектроколориметре с применением светофильтра. При выборе оптимальной длины волны ориентируются на наибольшее различие в поглощении аналитической формы и исходных реагентов, при этом необходимо учитывать в их спектрах число максимумов поглощения, их высоту, форму контура полосы поглощения (рис. 3.36), чувствительность фотометрического прибора в данной спектральной области.

Разность между максимумами полос поглощения аналитической формы и исходного реагента в фотометрическом анализе называют *контрастностью* цветной реакции. Чем больше контрастность, тем удобнее данная реакция для фотометрии.

Поглощение раствора аналитической формы всегда измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого принимают за оптический нуль. Раствор сравнения содержит все исходные вещества, за исключением определяемого.

На практике определяемому веществу или элементу всегда сопутствуют другие компоненты, влияние которых на аналитиче-

скую реакцию может исказить результаты определения. Для обеспечения необходимой избирательности используют различия в физических и химических свойствах определяемых веществ, их аналитических форм, различия аналитических реакций определяемого и сопутствующих компонентов. Общие приемы достижения избирательности: получение характерной окраски аналитической формы, отличающейся от окраски побочных продуктов; использование маскирующих реагентов, связывающих ионы мешающих элементов в малодиссоциирующие комплексы; проведение реакций, оптимальных только для определяемого компонента смеси; использование различия растворимости аналитических форм определяемого и сопутствующего компонентов в воде и в органических растворителях и др.

3.2.7. Метрология фотометрического анализа

Погрешности фотометрического определения складываются из общих погрешностей, свойственных химико-аналитическим работам, и из специфических погрешностей метода, имеющих зачастую субъективные причины — неправильное проведение химической реакции, использование грязных кювет, невоспроизводимость установки кювет в фотометрическом приборе и неточная настройка его на оптический нуль, нестабильность работы используемого в приборе источника сплошного излучения и функционирования фотометрической схемы, сказываются также погрешности, возникающие при построении градуировочного графика. Естественно, что эти погрешности могут быть сведены к минимуму при тщательной и аккуратной работе.

Объективные погрешности фотометрии вытекают из сущности законов поглощения. В отсутствие систематических погрешностей, т. е. при прохождении градуировочного графика через начало координат, относительная погрешность определения концентрации s_c/C составляет:

$$s_c/C = (s_A/A) + (s_\varepsilon/\varepsilon) + (s_l/l) \qquad (3.24)$$

Значение ε обычно велико, а отношение $s_\varepsilon/\varepsilon$ мало, столь же мало значение s_l/l, поэтому наибольший вклад в суммарную погрешность определения концентрации (3.24) вносит погрешность измерения поглощения, т. е. $s_A/A \approx s_c/C$. Погрешность при измерении поглощения зависит от величины поглощения. Фотометрические приборы имеют линейную шкалу пропускания T, погрешность измерения которого составляет ~0,5% (отн.). Шкала поглощения (A) нелинейная, следовательно, погрешность измерения должна зависеть от величины измеряемого поглощения.

Для того, чтобы найти относительную погрешность определения концентрации, перепишем выражение основного закона по-

глощения через пропускание T и продифференцируем его:

$$\varepsilon l C = -\lg T;$$

$$\varepsilon l dC = -\lg e \frac{1}{T} dT$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Так как $\varepsilon l = -\lg T/C$, то, разделив выражение для производной dC на C и учитывая, что $\ln T = 2{,}3 \lg T$ получим

$$\frac{dC}{C} = -\frac{dT}{2{,}3\, T \varepsilon l C} =$$

$$= \frac{dT}{2{,}3\, T \ln T} = \frac{dT}{T \ln T}$$

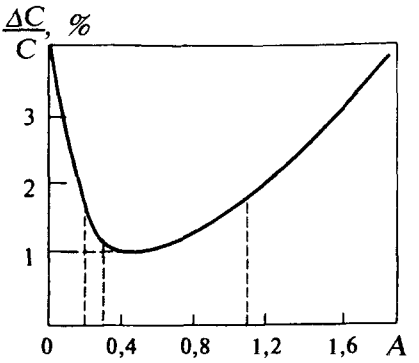


Рис. 3.37. Зависимость относительной погрешности определения концентрации от поглощения

Перейдя к конечным приращениям, получим окончательное выражение, описывающее погрешность определения концентрации $\Delta C/C$ в зависимости от пропускания

$$\Delta C/C = dT/2{,}3\, T \lg T$$

Поскольку $A = 2 - \lg T$, то $\Delta C/C$ является функцией A (рис. 3.37).

Из рис. 3.37 видно, что в области больших и малых поглощений погрешность измерения велика. Минимум функции соответствует $A = 0{,}435$, т. е. $T = 36{,}6\%$. С погрешностью, примерно в два раза большей минимальной теоретической погрешности, можно измерять поглощение в интервале 0,12—1,0, что позволяет определять концентрацию в растворе с воспроизводимостью не хуже 5% (отн.).

3.2.8. Дифференциальная фотометрия

При измерении поглощения интенсивно окрашенных растворов аналитической формы с пропусканием $T < 10\%$ ($A > 1$), соответствующих высокому содержанию исследуемого вещества в растворе, погрешность определения концентрации будет недопустимо велика. Ее можно уменьшить, используя метод *дифференциальной фотометрии.* В отличие от обычной фотометрии поглощение исследуемого и стандартного растворов здесь измеряют относительно раствора сравнения, содержащего точно известное количество определяемого вещества, переведенного в аналитическую форму. При этом концентрация поглощающего вещества в растворе сравнительно близка к его концентрации в фотометрируемом растворе.

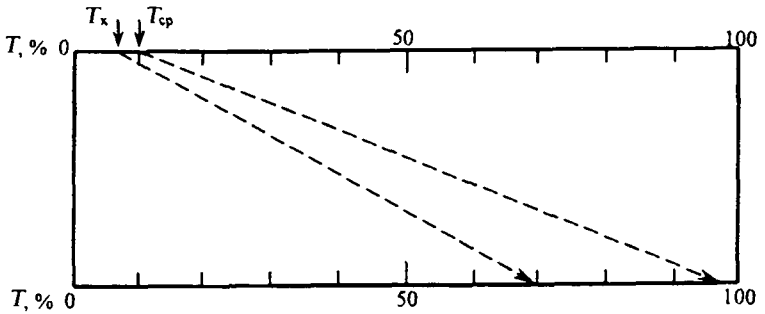


Рис. 3.38. Схема, объясняющая выигрыш в воспроизводимости в методе дифференциальной фотометрии

В практике дифференциальной фотометрии применяют различные приемы работы. Чаще используют метод "определения больших концентраций". В этом случае в соответствии с техникой дифференциальной фотометрии оптический нуль прибора на шкале поглощений ($A = 0$, $T = 100\%$) устанавливают по раствору сравнения, содержащему аналитическую форму определяемого вещества. Обычно таким раствором сравнения является один из растворов стандартного ряда. Тогда при измерении светопоглощения фотометрируемого раствора относительно этого стандартного раствора может быть достигнуто расширение фотометрической шкалы и, следовательно, уменьшение погрешности измерения пропускания или поглощения. Как видно из рис. 3.38, эффект "расширения" фотометрической шкалы (ср. расстояние между T_x и $T_{ср}$ на верхней и нижней шкале) и дает улучшение воспроизводимости результатов фотометрического определения, который в этом методе характеризуется погрешностью 1% (отн.) по сравнению с 5% (отн.) в обычной фотометрии.

В дифференциальной фотометрии соотношение поглощений растворов сравнения и фотометрируемого может быть и больше и меньше единицы, поэтому удобно работать по методу двусторонней дифференциальной фотометрии: если $A > A_{ср}$, соблюдают прямой порядок измерения, если $A < A_{ср}$, то осуществляют обратный порядок измерения, т. е. измеряют поглощение раствора сравнения относительно фотометрируемого и величину поглощения записывают со знаком минус. Получаемый при этом градуировочный график не проходит через начало координат, а пересекает ось концентраций в точке, соответствующей концентрации определяемого вещества в растворе сравнения. Результат определения может быть найден также по формуле:

$$C_x = AF + C_0$$

Аналитический фактор F рассчитывают по формуле

$$F = (C_{i+1} - C_i)/(A_{i+1} - A_i)$$

где A_{i+1}, A_i — поглощение каких-либо двух стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества C_{i+1} и C_i.

3.2.9. Производная спектрофотометрия

Существенно улучшенными фотометрическими возможностями при анализе смесей поглощающих компонентов обладает так называемый метод *производной спектрофотометрии*. Основная идея метода заимствована из теории сигналов и сводится к тому, что последовательное дифференцирование функции с экстремумом, описывающей какой-либо сигнал, в данном случае — спектр поглощения, значительно снижает полуширину пика. В результате удается осуществлять разрешение сильно перекрывающихся полос поглощения. Поясним этот прием с помощью рис. 3.39. Если в какой-либо смеси находятся, например, два компонента, обладающие ничтожно различающимися оптическими характеристиками, то по суммарному спектру практически невозможно сделать адекватный вывод. Преобразование суммарного спектра в " производный" — построение в координатах «$\partial^2 A/\partial\lambda^2 - \lambda$» позволяет разрешить две искомые полосы, отвечающие компонентам смеси. В определенных условиях получения производных спектров амплитуды сигналов оказываются пропорциональными содержанию компонентов в смеси.

Успешный анализ с использованием приемов производной спектрофотометрии может быть проведен лишь на современных высококлассных спектрофотометрах, когда операции дифференцирования функций, описывающих спектры поглощения, выполняет оснащенный специальным программным обеспечением компьютер с достаточно мощным арифметическим процессором. Фирменные приборы позволяют получать производные спектра до 8—9 порядков, что резко усиливает возможности метода.

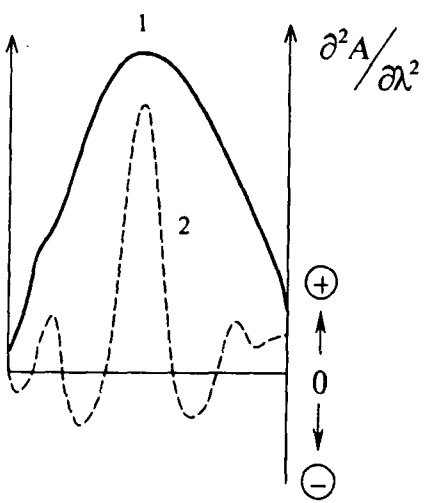


Рис. 3.39. Разрешение двух перекрывающихся полос поглощения методом производной спектрофотометрии:
1 — $A = f(\lambda)$; 2 — $d^2A/d\lambda^2 = F(\lambda)$

3.2.10. Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование основано на регистрации изменения поглощения (или пропускания) анализируемого раствора по мере прибавления титранта. По результатам измерений строят кривую титрования в координатах $A_\lambda = f(V_в)$, где $V_в$ — объем добавленного титранта, и по излому на ней или по скачку находят конечную точку титрования. Зная расход титранта, соответствующий этому моменту, вычисляют содержание определяемого вещества в титруемом растворе по обычным формулам титриметрического анализа. При этом исходят из того, что в момент эквивалентности число молей эквивалента определяемого вещества n(А) в объеме титруемой пробы (т. е. в аликвотной части анализируемого раствора) равно числу молей эквивалента титранта

$$n(\text{А}) = n(\text{В})$$

откуда $C(\text{А}) = n(\text{В}) \cdot f(\text{В}) \cdot M(\text{А}) = \dfrac{C(\text{В}) \cdot f(\text{В}) \cdot V(\text{В}) \cdot M(\text{В})}{1000}$

где f(В) — фактор эквивалентности реагента В в реакции с веществом А; M(А) — молекулярная масса А; C(В) — концентрация титранта, моль/л; V(В) — расход титранта, мл.

Величину поглощения A можно измерять, используя излучение высокой степени монохроматичности, то есть при определенной длине волны λ в случае применения спектрофотометра, или в некотором интервале длин волн при работе с фотометром или фотоэлектроколориметром, когда монохроматизация осуществляется с помощью светофильтров. Как было показано выше, принципиального различия между этими двумя вариантами, называемыми соответственно *спектрофотометрическим* и *фотометрическим титрованием*, нет. Однако, поскольку спектрофотометрические измерения более точны и чувствительны, чувствительность и избирательность соответствующего титриметрического варианта будут лучше.

Реакции, используемые в титриметрии, должны быть стехиометричными, быстрыми, иметь достаточно большую константу равновесия и удобный способ индикации конечной точки — в данном случае фотометрический. Преимуществом метода является возможность применения реакций, не заканчивающихся в точке эквивалентности (рис. 3.40, кривые 2, 4), последнюю в этом случае можно найти интерполяцией прямолинейных участков кривой титрования до их пересечения. С помощью этого приема можно определять очень слабые протолиты, регистрировать образование малоустойчивых комплексов, то есть проводить титриметрическое определение в тех случаях, когда невозможно добиться успеха при использовании других методов индикации конечной точки

титрования. Это положение иллюстрируют данные табл. 3.9.

В фотометрическом титровании могут быть использованы все химические реакции, применяемые в титриметрии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции осаждения, комплексообразования. Для определения ионов металлов наиболее широко используют реакции комплексообразования. Обобщение большого количества материала по фотометрическому титрованию показало, что оно возможно, если $C_A\beta > 10^2$ (C_A — концентрация титруемого вещества в пробе, β — константа устойчивости комплекса; K_a — константа диссоциации), см. табл. 3.9. Чувствительность фотометрического прибора достаточно высока и способна обеспечить регистрирование даже малых изменений поглощения, поэтому фотометрическое титрование относят к достаточно чувствительным методам анализа. Интенсивное поглощение в УФ и видимой областях спектра, обусловленное разрешенными электронными переходами в реактантах титриметрических систем, позволяет с удовлетворительной воспроизводимостью и с высокой чувствительностью определять весьма малые количества веществ в сильно разбавленных растворах — до 10^{-6}—10^{-5} моль/л. Так как содержание определяемого вещества в пробе при фотометрическом титровании находят не по поглощению, а по расхо-

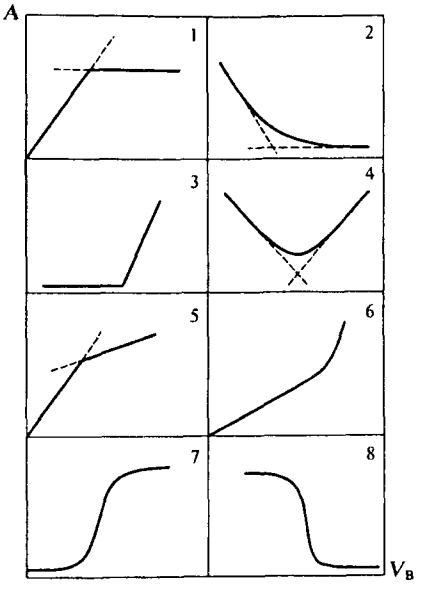


Рис. 3.40. Типы кривых фотометрического титрования

Таблица 3.9. **Сравнительные возможности титриметрических методов с различными способами индикации конечной точки титрования**

Способ индикаций конечной точки титрования	$C_A \cdot K_a$	$C_A \cdot \beta$
Фотометрический	$\geqslant 10^{-12}$	$\geqslant 10^2$
Потенциометрический	$\geqslant 10^{-10}$	$\geqslant 10^4$
Визуальный	$\geqslant 10^{-9}$	$\geqslant 10^5$

ду титранта, который может быть измерен с большей, чем поглощение, точностью, то фотометрическое титрование отличается от обычной фотометрии лучшей воспроизводимостью получаемых результатов.

Существует два варианта фотометрического титрования — безындикаторный и индикаторный. Безындикаторное титрование (по собственному поглощению) может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из партнеров титриметрической системы — определяемое вещество A, титрант B или продукт реакции C — поглощает излучение в выбранной рабочей оптической области. При этом возможна регистрация различного типа кривых титрования, что систематизировано на рис. 3.40. Например, кривая типа 1 получается при условии поглощения только продукта реакции C. В самом деле, по мере протекания реакции $A + B \rightarrow C$, концентрация продукта реакции C нарастает и после достижения конечной точки практически не изменяется, этот момент титрования может быть зарегистрирован на кривой титрования. Кривая 2 отвечает титрованию окрашенного определяемого вещества A бесцветным титрантом B с образованием бесцветного продукта реакции C. Несмотря на то что реакция титрования здесь не заканчивается в конечной точке, последнюю можно найти методом интерполяции, то есть, в этом случае реализуется одно из преимуществ фотометрического титрования.

Если партнеры аналитической реакции не обладают собственным поглощением или оно очень мало, выполняют индикаторное титрование. При этом в титруемый раствор перед титрованием вводят индикатор, образующий окрашенное соединение с определяемым веществом $Ind + A \rightarrow IndA$ или с избытком титранта $Ind + B \rightarrow IndB$. В результате протекания аналитической реакции в момент эквивалентности происходит резкое уменьшение концентрации A или резкое увеличение концентрации B и в растворе протекают следующие реакции

$$IndA + B \rightarrow C + Ind$$

или

$$Ind + B \rightarrow IndB,$$

вызывающие изменение состояния индикатора и, следовательно, поглощение титруемого раствора. В этом случае фотометрический прибор регистрирует кривые титрования билогарифмического типа 7, 8 (см. рис. 3.40). За конечную точку титрования принимают точку перегиба таких кривых.

Высокая чувствительность фотометрических измерений дает возможность регистрировать даже малые различия в равновесиях аналитических реакций компонентов анализируемой смеси с титрантом. Тем самым достигается ценная для практики избирательность метода. Например, можно определять содержание двух—

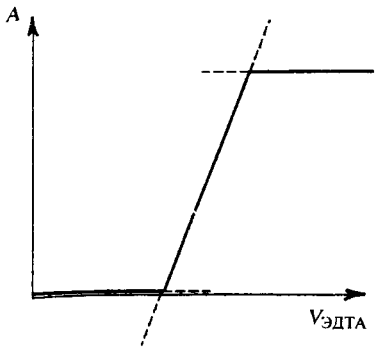


Рис. 3.41. Кривая спектрофотометрического безындикаторного титрования смеси Fe(III) и Cu(II) раствором ЭДТА (λ = 850 нм)

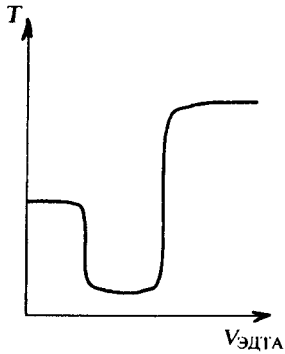


Рис. 3.42. Кривая индикаторного спектрофотометрического титрования смеси Zn(II) и Mg(II) раствором ЭДТА. Индикатор эриохромовый черный Т (λ = 460 нм)

трех компонентов смеси с помощью одной процедуры титрования, при этом на кривой титрования получается соответствующее число конечных точек, отвечающих последовательному оттитровыванию компонентов смеси. Таким образом, если константы равновесия нескольких аналитических реакций, чаще всего для двух определяемых веществ, неодинаковы и различаются в достаточной степени, можно выполнить анализ смеси одним титрованием, что иллюстрирует пример на рис. 3.41.

Аналогичный прием может быть реализован в индикаторном варианте титрования. Соответствующий пример приведен на рис. 3.42. В данном случае окраска комплексов обоих ионов металлов с используемым индикатором одинакова. Следовательно, только фотометрический способ позволяет установить наличие двух конечных точек титрования, отвечающих последовательно оттитровываемым компонентам смеси.

Аналитические реакции в методе фотометрического титрования проводят при оптимальных условиях, способствующих максимальному выходу аналитической формы, при длине волны, соответствующей наибольшему поглощению того партнера, по окраске которого (или его соединения с индикатором при индикаторном титровании) следят за ходом реакции. При выборе индикатора для конкретного случая фотометрического титрования, естественно, следует соблюдать общие правила, сформулированные для титриметрических методов анализа, согласно которым момент изменения окраски индикатора должен соответствовать резкому изменению концентрации веществ А или В, в зависимости от избранного *способа регистрации конечной точки титрования.*

3.2.11. Схемы применяемой аппаратуры

Регистрация аналитических сигналов в фотометрическом анализе осуществляется измерением светопоглощения раствора аналитической формы. Общий принцип измерения состоит в поочередном сравнении интенсивностей световых потоков, проходящих через раствор сравнения и фотометрируемый раствор. Поглощение анализируемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения (последнее принимают за оптический нуль). Измерение интенсивности световых потоков осуществляют фотоэлектрическим способом после преобразования излучения в электрический сигнал.

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

1. По способу монохроматизации лучистого потока: приборы с призменным или решеточным монохроматором, обеспечивающими высокую степень монохроматизации рабочего излучения, называют *спектрофотометрами*; приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров, называют *фотоэлектроколориметрами*, или *абсорциомерами*.

2. По способу измерения: однолучевые с прямой схемой измерения (прямопоказывающие) и двухлучевые с компенсационной схемой.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие.

Принципиальная схема фотометрического однолучевого прибора приведена на рис. 3.43.

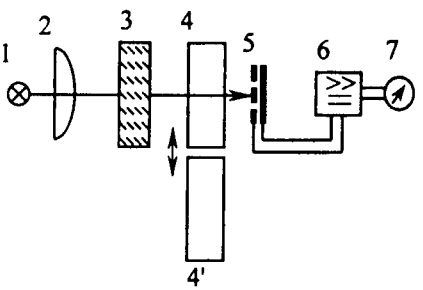


Рис. 3.43. Принципиальная схема фотометрического однолучевого прибора с прямым способом измерения:

1 — источник света; 2 — линза; 3 — светофильтр; 4, 4' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно; 5 — фотоэлемент; 6 — усилитель; 7 — показывающий прибор

Перед началом работы в приборе устанавливают требующийся светофильтр. После настройки прибора на электрический нуль в световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения. При этом стрелка показывающего прибора должна находиться в пределах шкалы. С помощью вспомогательной диафрагмы или регулируя усиление фототока электронным усилителем, стрелку показывающего прибора устанавливают на отметку 100%-ного пропускания, соответствующего оптическому нулю в данной системе. Затем

в световой пучок вместо кюветы с раствором сравнения устанавливают кювету с фотометрируемым раствором. Световой поток, прошедший через кювету с поглощающим веществом, уменьшается пропорционально его концентрации, соответственно стрелка показывающего прибора останавливается на отметке, отвечающей пропусканию исследуемого раствора.

Такие приборы наряду с равномерной шкалой пропускания имеют и логарифмическую шкалу оптических плотностей (поглощения). При необходимости показания прибора по шкале пропускания пересчитывают на поглощение.

Схема двухлучевого фотоэлектроколориметра приведена на рис. 3.44. Световой поток от источника света 1, пройдя светофильтр 2, попадает на линзу 3 и разделяется на два потока. При работе с прибором поступают следующим образом. После настройки электрического нуля прибора шкалу правого отсчетного барабана 6' устанавливают на нулевую отметку. Затем в левый световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения 5, а в правый с фотометрируемым раствором 5'. За счет поглощения света фотометрируемым раствором интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент 7', будет меньше — фо-

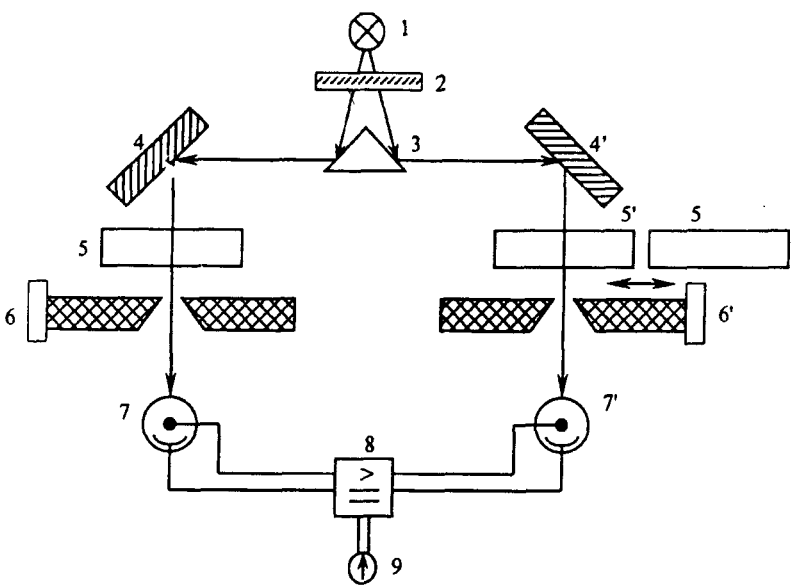


Рис. 3.44. Принципиальная схема фотометрического двухлучевого прибора с компенсационным способом измерения:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — линза; 4, 4' — зеркала; 5, 5' — кюветы с раствором сравнения и фотометрируемым, соответственно; 6, 6' — щелевые диафрагмы; 7, 7' — фотоэлементы; 8 — усилитель; *9* — нуль-индикатор

тометрическое равновесие будет нарушено. При вращении левого компенсационного барабана 6 ширина щели в нем уменьшится и стрелка нуль-индикатора 9 в момент компенсации встанет на нуль. Затем в правый световой поток вводят кювету с раствором сравнения 5. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается световой поток, падающий на правый фотоэлемент 7'. Вращением рукоятки правого отсчетного барабана 6', уменьшающего ширину щели, восстанавливают фотометрическое равновесие, о чем судят по приведению стрелки нуль-индикатора 9 к нулю. Результат измерения считывают по шкале правого барабана 6'.

Обобщенная схема однолучевого нерегистрирующего спектрофотометра приведена на рис. 3.45. Измерения проводят следующим образом. Сначала рукояткой барабана длин волн, связанной с призмой 6, устанавливают необходимую длину волны. Затем включают прибор и после его прогрева при закрытой шторке переключателя и, следовательно, при неосвещенном фотоэлементе устанавливают электрический нуль прибора. Для этого компенсируют "темновой ток" усилителя 10 потенциометром темнового тока и выводят на нуль стрелку нуль-индикатора 11. На пути мо-

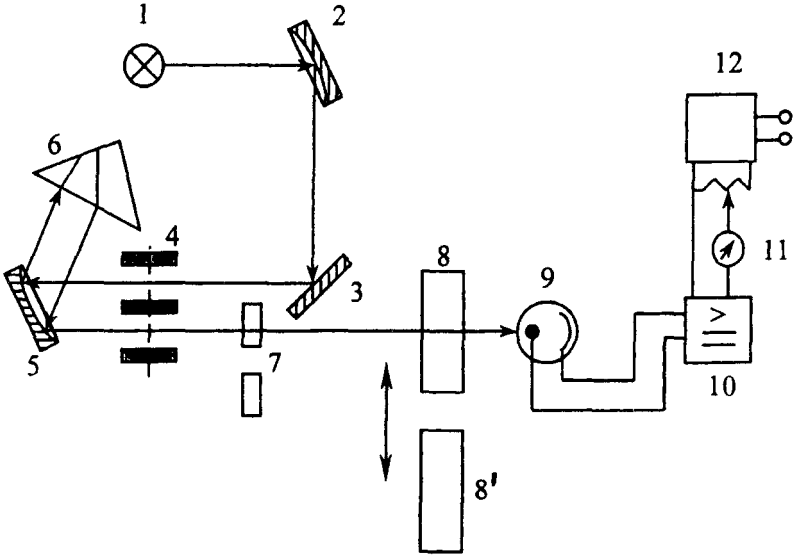


Рис. 3.45. Принципиальная схема однолучевого нерегистрирующего спектрофотометра с компенсационным способом измерения:

1 — источник света; 2, 5 — сферические зеркала; 3 — плоское зеркало; 4 — входная и выходная щели; 6 — призма; 7 — корректирующие светофильтры; 8, 8' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно; 9 — фотоэлемент; 10 — усилитель; 11 — нуль-индикатор; 12 — блок питания и компенсирующего напряжения

нохроматического луча устанавливают кювету с раствором сравнения 8 и открывают шторку фотоэлемента 9. Возникающий в нем фототок усиливается и передается на нуль-индикатор 11, в результате стрелка отклоняется от нуля. Изменяя ширину щели 4, устанавливают оптический нуль прибора, приводя стрелку нуль-индикатора к нулю. Затем на пути монохроматического луча устанавливают кювету с фотометрируемым раствором 8'. За счет поглощения интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент 9, уменьшится и стрелка нуль-индикатора 11 отклониться от нуля. Вращая рукоятку отсчетного потенциометра, возвращают стрелку в нулевое положение, при этом на вход усилителя подается эдс, равная фотоэдс, но противоположной полярности, т. е. измеряют фотоэдс компенсационным методом. По отградуированной шкале отсчетного потенциометра отмечают значение поглощения.

В современных высококачественных спектрофотометрах принципы измерений однотипны и сходны с рассмотренными, но все фотометрические измерительные операции выполняются, как правило, автоматически, на основе современной электронной техники обработки и преобразования сигналов. Обычно функционирование всего прибора осуществляется под контролем компьютера. В таких приборах измерение сигнала производится не аналоговым способом, как было рассмотрено выше, а дискретным-цифровым. Для этого компьютер встраивают в архитектуру самого прибора, обычно это двухлучевые приборы с встроенным регистрирующим устройством и цифровым отсчетом. Рутинной операцией является не только цифровая индикация, но и распечатка результатов измерения (полный или сокращенный протокол измерений), а также запись спектров и результатов измерений в память компьютера. Прибор имеет программное обеспечение для выполнения количественного анализа одно- и многокомпонентных смесей с дифференцированием спектров. В приборах осуществляется постоянный автоматический контроль электрического и оптического нуля, а также цифровая дисперсная обработка сигналов, что позволяет получать результаты с погрешностью до 0,001 единиц поглощения при диапазоне поглощения A от 0 до 4—5.

Практические работы по фотометрии

Работа 1. *Определение фосфора (ортофосфатов) в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты*

Метод основан на переводе определяемых ортофосфатов в фосфорномолибденованадиевую гетерополикислоту, обладающую интенсивной желтой окраской:

$$H_3PO_4 + 11(NH_4)_2MoO_4 + NH_4VO_3 + 23HNO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H_4[PMo_{11}VO_{40}] + 23NH_4NO_3 + 11H_2O$$

В этом сложном процессе возможно образование двух модификаций гетерополикислоты — α- и β-форм, природа которых окончательно не выяснена.

Выход аналитической формы зависит от кислотности раствора, концентрации используемых растворов и времени протекания реакции. Оптимальные условия следующие: кислотность раствора 0,5—1,0 М при концентрации молибдена 0,02—0,05 М, ванадия 0,02—0,05 М.

Определение фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты имеет ряд преимуществ по сравнению с широко распространенным методом определения фосфора в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты состава $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$. Фосфорномолибденованадиевая гетерополикислота достаточно устойчива в более широком интервале кислотности раствора, интенсивность окраски сохраняется в течение длительного времени. Окраску этой гетерополикислоты объясняют электронным переходом с переносом заряда. Максимум полосы поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра. Молярный коэффициент поглощения ε при $\lambda = 375$ нм равен $2 \cdot 10^4$. В видимой области при $\lambda = 400$ нм $\varepsilon = 2{,}5 \cdot 10^3$, при этом предел обнаружения выше, чем в ультрафиолетовой области.

Способность к образованию тройных гетерополикомплексов встречается у ограниченного числа элементов, что содействует улучшению избирательности данной реакции. Наиболее часто фосфору в природных объектах сопутствуют мышьяк и кремний, также образующие гетерополикислоты. Однако условия образования гетерополикислоты этих элементов и устойчивость их модификаций различаются. Например, мышьяковая гетерополикислота образуется в 0,6—0,9 М растворе минеральной кислоты, кремнегетерополикислота — в слабокислом растворе (pH = 1,5—2,0 и pH = 3,0—4,0). Молибденовая гетерополикислота всегда образуется в α-форме, которая при pH = 1,0 переходит в более устойчивую β-форму. В случае кремния реакционноспособной является только его мономерная форма — силикат-ионы. Различие устойчивости гетерополикислот используется при определении этих элементов в смеси. Для разделения и концентрирования гетерополикислот применяют экстракцию их органическими растворителями, молекулы которых имеют электронодонорные атомы азота или кислорода (кетоны, спирты, амины), что позволяет определять меньшие, чем в обычной фотометрии, количества фосфора.

Метод широко применяют для определения содержания фосфора в легированных сталях, металлах, силикатных породах и других материалах.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор соли фосфора с содержанием фосфора 0,1 мг/мл. Навеску KH_2PO_4 (хч) 0,439 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и приливают дистиллированную воду точно до метки.

Азотная кислота (хч), 1,25 М раствор.

Метаванадат аммония, 0,25%-ный раствор. Навеску NH_4VO_3 (хч) 1,25 г растворяют в 250 мл горячей воды, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

Молибдат аммония, 10%-ный раствор. Навеску $(NH_4)_2MoO_4$ (хч) 5 г растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг фосфора в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят рабочий раствор, содержащий 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг фосфора. В каждую колбу добавляют 10 мл 1,25 М азотной кислоты, 10 мл 0,25%-ного раствора метаванадата аммония и 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, перемешивая растворы после каждого введения реагента. Объемы всех растворов доводят до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают. Поглощение полученных растворов измеряют не менее чем через 30 мин после их приготовления.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением стандартного раствора соли фосфора.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий самую интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты всех измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению исследуемого раствора.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в таблицу. Строят градуировочный график в координатах "поглощение A — содержание фосфора в растворе", при этом берут среднее значение А из трех измерений каждого раствора.

Определение содержания фосфора в растворе. К анализируемому раствору, содержащему ортофосфат, добавляют 10 мл 1,25 М азотной кислоты, 10 мл 0,25%-ного раствора метаванадата аммония, 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, перемешивая растворы после каждого введения реагента. Объем раствора дово-

дят до 50 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 30 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание фосфора в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 2. *Определение меди в виде аммиаката методом дифференциальной фотометрии*

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской. Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:

$$Cu(H_2O)_6^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$$

$$Cu(H_2O)_6^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$$

$$Cu(H_2O)_6^{2+} + 3NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$$

$$Cu(H_2O)_6^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$$

Устойчивость образующихся комплексов различается мало ($\lg\beta_1 = 3{,}99$; $\lg\beta_2 = 7{,}33$; $\lg\beta_3 = 10{,}16$; $\lg\beta_4 = 12{,}03$), поэтому в растворе будет находиться смесь различных аммиакатов меди. Их количественное соотношение зависит от концентрации аммиака в растворе, что иллюстрируется данными диаграммы на рис. 3.46 (α — содержание аммиакатов).

Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов. Как видно из рис. 3.46, это возможно при $\lg[NH_3] = -1$, что легко осуществить на практике.

Окраска аммиаката меди обусловлена $d \rightarrow d^*$-переходами вследствие расщепления основного электронного состояния ионов меди в тетрагональном поле лигандов (рис. 3.47). Следовательно,

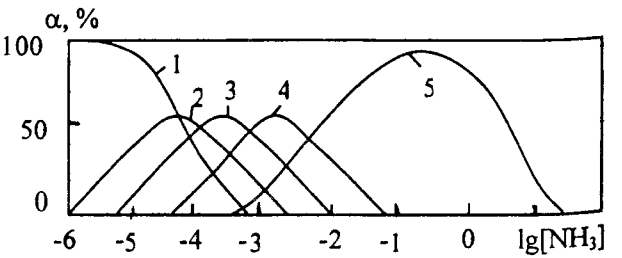


Рис. 3.46. Диаграмма распределения аммиакатов в системе медь(II)—NH_3:
1 — $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$;
2 — $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$;
3 — $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$;
4 — $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$;
5 — $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

изменение окраски при осуществлении аналитической реакции связано с изменением термов основного состояния иона меди вследствие перехода от октаэдрического поля (аквакомплекса) к тетрагональному (тетрааммиакат). Молярный коэффициент поглошения тетрааммиаката меди при $\lambda = 640$ нм равен $1 \cdot 10^2$. Столь низкое значение его позволяет определять только достаточно высокие концентрации ионов меди. Для повышения воспроизводимости результатов анализ проводят с использованием раствора сравнения, содержащего определенное, точно известное количество ионов меди в виде аммиаката — так называемая *дифференциальная фотометрия.*

Определению аммиаката меди мешают ионы других металлов, образующих окрашенные аммиакаты, например кобальт и никель, а также труднорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего действия элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

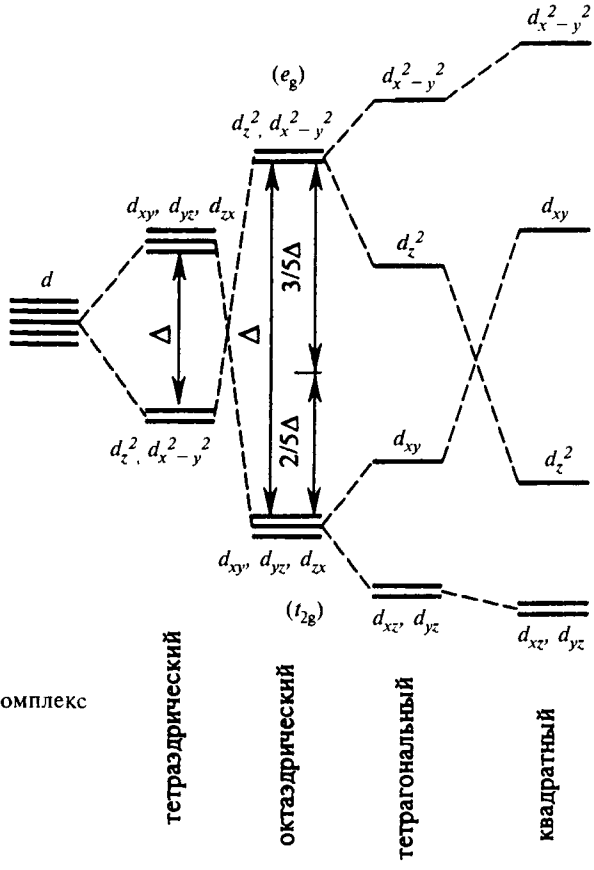


Рис. 3.47. Расщепление термов основного состояния меди в октаэдрическом и тетрагональном полях

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56.

Рабочий раствор соли меди с содержанием меди 1 мг/мл. Навеску $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (хч) 3,931 г растворяют в 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Раствор аммиака, 5%-ный.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли меди, содержащий 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объемы раствора во всех колбах до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям. Выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению поглощения исследуемого раствора.

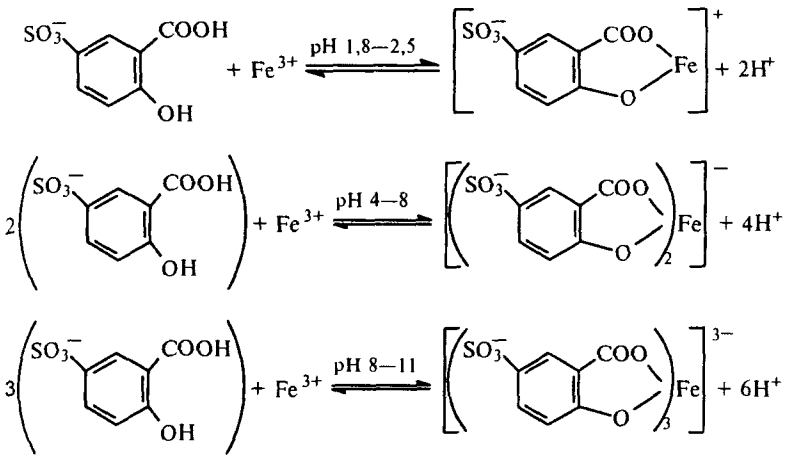
Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы относительно раствора сравнения, содержащего 5,0 мг меди. Если содержание меди в фотометрируемом растворе C_x меньше, чем в растворе сравнения C_0, применяют обратный порядок измерений: фотометрируемый раствор условно принимают за "нулевой" раствор сравнения, устанавливают по нему оптический нуль прибора и по отношению к нему измеряют светопоглощение исследуемого раствора. Найденное значение поглощения берут со знаком "минус". Сочетание прямого ($C_0 > C_x$) и обратного ($C_0 > C_x$) порядков измерений в дифференциальном методе называют двусторонним дифференцированием.

Определение содержания меди(II) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему соль меди(II), приливают 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, содержащего 5,0 мг меди, используя при необходимости приемы двустороннего дифференцирования. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 3. *Определение железа(III) с сульфосалициловой кислотой*

Железо(III) как *d*-элемент с не полностью заполненным *d*-уровнем обладает хромоформным действием, поэтому для его определения можно использовать неокрашенные реагенты, к числу ко-

торых относится сульфосалициловая кислота. Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов железа — моносульфосалицилата, дисульфосалицилата и трисульфосалицилата, имеющих различную устойчивость и окраску: моно — фиолетовый, ди — красный, три — желтый. Сульфогруппа в данном реагенте является аналитико-активной группой. Соответствующие реакции можно представить следующими схемами:



Устойчивость этих комплексов достаточна для их использования в анализе: $\lg \beta_1 = 14{,}4$, $\lg \beta_2 = 25{,}2$, $\lg \beta_3 = 32{,}3$. Выход комплексов зависит от pH раствора. Реакцию следует проводить при значениях pH, соответствующих максимальному выходу комплекса (рис. 3.48).

Окраска сульфосалицилата железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на орбитали, локализованные на атоме металла, то есть в образующихся комплексах реализуется $\pi \rightarrow d$ электронный переход. Такие соединения принято называть комплексами с переносом заряда, поскольку при поглощении соответствующего кванта происходит "перенос" фотоэлектрона с орбитали, локализованной на одном атоме, на орбиталь, ло-

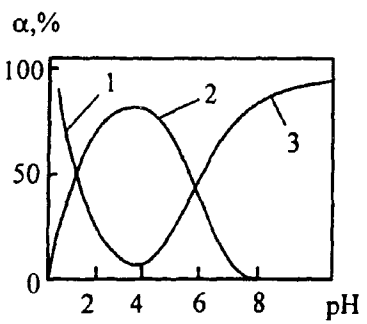


Рис. 3.48. Зависимость выхода комплексов (α) в система Fe(III)—Ssal от pH раствора:

1 — $[FeSsal]^+$; 2 — $[FeSsal_2]^-$; 3 — $[FeSsal_3]^{3-}$. Ssal — сульфосалицилат-ион

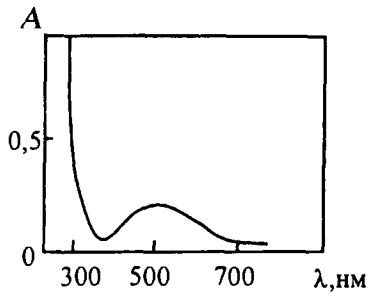


Рис. 3.49. Спектр поглощения моносульфосалицилата железа(III), pH = 3

кализованную на другом. Так как этот переход является разрешенным, ему соответствуют большая вероятность и, следовательно, высокая интенсивность поглощения, что обеспечивает достаточно низкий предел определения.

Максимум поглощения моносульфосалицилата железа(III) находится при $\lambda = 510$ нм (рис. 3.49), а молярный коэффициент поглощения равен $1{,}8 \cdot 10^3$. Определению ионов железа(III) в виде сульфосалицилатного комплекса не мешают элементы, образующие бесцветные комплексы, например сульфосалицилаты Bi(III), In(III), Ga(III), Hf(IV), Th(IV), если, конечно, введен большой избыток реагента. Сульфосалицилатные комплексы меди и алюминия в кислой среде менее устойчивы, чем комплексы железа(III), поэтому они также не мешают определению. Данный метод позволяет определять железо(III) в присутствии ацетатов, боратов, роданидов и фосфатов, так как комплексы железа с перечисленными анионами менее устойчивы, чем сульфосалицилатные. Определению железа(III) мешают фторид-ионы в случае, если анализируют моносульфосалицилат железа; в щелочной среде, где образуется очень устойчивый желтый трисульфосалицилат, фторид-ионы не мешают анализу.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56

Рабочий раствор соли железа $Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 12H_2O$ с концентрацией железа(III) 0,1 мг/мл. Навеску $Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 12H_2O$ (хч) 0,4838 г растворяют в 25 мл 2 М H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Сульфосалициловая кислота (хч), 0,01 М раствор.

Ацетатный буферный раствор, pH = 4,0.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 10; 20; 30; 40; 50 мкг железа в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли железа(III), содержащий 10; 20; 30; 40 мкг соли добавляют по 30 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл ацетатного буферного раствора. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением определяемого элемента.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению исследуемого раствора.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Строят градуировочный график по средним значениям в координатах "поглощение — содержание железа(III)".

Определение содержания железа(III) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему соль железа(III), приливают 30 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл ацетатного буферного раствора и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз. По средней величине поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание железа(III) в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 4. *Определение молибдена(VI) с пероксидом водорода*

Метод основан на образовании желтого комплексного соединения Mo(VI) с пероксидом водорода в кислой среде:

$$MoO_4^{2-} + 2H_2O_2 + H^+ \rightarrow HMoO_6 + 2H_2O$$

Область наибольшего поглощения комплекса соответствует длине волны 330 нм.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

Рабочий раствор соли молибдена с концентрацией молибдена 1 мг/мл. Навеску $(NH_4)_2MoO_4$ (хч) 0,185 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки.

Хлорная кислота, 1:1.

Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. В мерную колбу вместимостью 50 мл переносят раствор, содержащий 2 мг молибде-

на(VI), добавляют 10 мл раствора хлорной кислоты, 2 мл 3%-ного раствора пероксида водорода и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Таким же образом готовят стандартные растворы, содержащие 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мг молибдена(VI) в 50 мл раствора.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 10 мл раствора хлорной кислоты и 2 мл раствора пероксида водорода и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

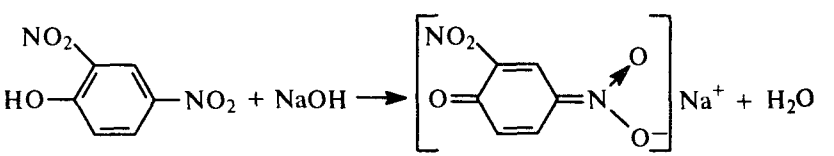
Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают тот светофильтр, при фотометрировании с которым будет получено наибольшее значение светопоглощения.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание молибдена в растворе". Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Определение молибдена(VI) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему соль молибдена(VI), приливают 10 мл раствора хлорной кислоты, 2 мл раствора пероксида водорода и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. После перемешивания полученный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют пять раз. По средней величине светопоглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание молибдена(VI) в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 5. *Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы*

Метод основан на переводе 2,4-динитрофенола при действии щелочей в аци-форму, имеющую желтую окраску:



Интервал pH перехода 2,4-динитрофенола в аци-форму составляет 2,6—4,6. Полоса поглощения аци-формы обусловлена электронными переходами с переносом заряда с электронодонорного заместителя (OH) на электроноакцепторный (NO_2). В щелочной среде поляризующее влияние электронодонорного заместителя усиливается вследствие его ионизации, что приводит к углублению окраски: соль аци-формы окрашена в интенсивный желтый цвет.

В переносе заряда может участвовать только одна нитрогруппа, вторая нитрогруппа не оказывает существенного влияния на цвет соединения.

Вследствие большей стабильности *пара*-хиноидной формы в растворе преимущественно находится соединение этого строения.

Интенсивность окраски довольно высокая ($\varepsilon_{\lambda = 407\ нм} = 1{,}2 \cdot 10^4$), молярный коэффициент поглощения ε при $\lambda = 407$ нм равен $1{,}2 \cdot 10^4$. Большое значение ε обусловливает достаточно низкий предел обнаружения.

Реакция протекает во времени и существенно зависит от pH среды: с уменьшением pH раствора наряду с аци-нитросоединением в *пара*-хиноидной форме могут существовать его *орто*-хиноидная форма, 2,4-динитрофенол и другие. Поэтому при повышении концентрации определяемого вещества возможны отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера. Отклонения от закона могут быть связаны также с недостаточной монохроматичностью лучистого потока, что чаще всего характерно для желтых растворов.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор 2,4-динитрофенола (чда) с концентрацией 0,1 мг/мл.

Едкий натр (хч), 5%-ный раствор.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг 2,4-динитрофенола в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор 2,4-динитрофенола, содержащий 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг этого вещества, добавляют по 20 мл 5%-ного раствора едкого натра и доводят объем растворов до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к фотометрированию растворов.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением 2,4-динитрофенола.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают

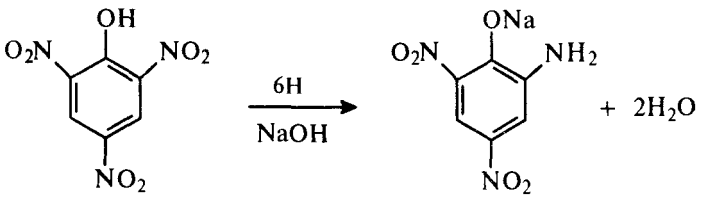
светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. По средним величинам поглощения строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание 2,4-динитрофенола в растворе".

Определение 2,4-динитрофенола в растворе. К анализируемому раствору, содержащему 2,4-динитрофенол, добавляют 20 мл 5%-ного раствора едкого натра и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют пять раз. По среднему значению поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание 2,4-динитрофенола в анализируемом растворе.

Работа 6. *Определение пикриновой кислоты*

Метод основан на восстановлении пикриновой кислоты глюкозой в щелочной среде с образованием соли пикраминовой кислоты, имеющей красно-коричневую окраску:



Сама пикриновая кислота имеет желтую окраску (λ = 360 нм), которая обусловлена смещением π-электронной плотности в системе сопряженных двойных связей под влиянием трех электроноакцепторных групп NO_2 и электронодонорной группы OH. Замена одной группы NO_2 на электронную группу NH_2 (молекула пикраминовой кислоты) вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения, т. е. углубление цвета раствора. Интенсивность окраски возрастает в щелочной среде за счет ионизации электронодонорного заместителя ($-\ddot{O}H \rightarrow \ddot{O}^{-}$), для пикрамината натрия молярный коэффициент поглощения при λ = 455 нм равен $8{,}5 \cdot 10^3$.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор пикриновой кислоты (чда) с концентрацией кислоты 0,1 мг/мл.

Глюкоза, 1%-ный раствор.
Едкий натр, 10%-ный раствор.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 мг пикриновой кислоты в 10 мл раствора. Для этого в градуированные пробирки вместимостью 50 мл помещают раствор пикриновой кислоты, содержащий 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 мг кислоты, приливают дистиллированную воду до 10 мл, прибавляют три капли раствора едкого натра, 0,5 мл раствора глюкозы и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. По охлаждении растворы переносят в кюветы фотоэлектроколориметра.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением определяемого вещества.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

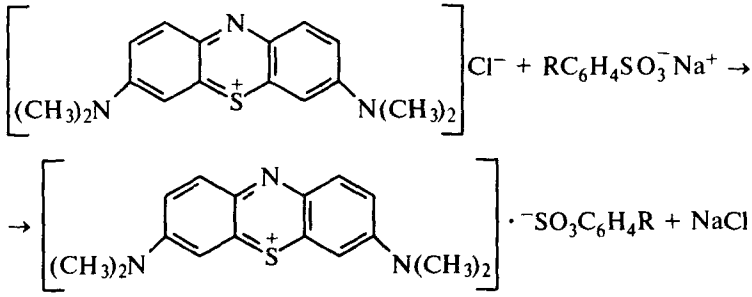
Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблицы. По средним значениям поглощения строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание пикриновой кислоты в растворе".

Определение содержания пикриновой кислоты в растворе. Анализируемый раствор, содержащий пикриновую кислоту, помещают в градуированную пробирку, разбавляют дистиллированной водой до 10 мл, прибавляют три капли раствора едкого натра, 0,5 мл раствора глюкозы и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. По охлаждении раствор переносят в кювету фотоэлектроколориметра и фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание пикриновой кислоты в анализируемом растворе.

Работа 7. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ)

Метод основан на взаимодействии поверхностно-активного анионного вещества — алкиларисульфоната с основным красителем метиленовым синим (метиленовым голубым) с образованием

растворимых в хлороформе ионных ассоциатов, имеющих синюю окраску:



Окраска ионных ассоциатов в данном случае определяется окраской катиона красителя.

Ионные ассоциаты электронейтральны и, следовательно, менее гидратированы, чем образующие их ионы. Поэтому они хорошо экстрагируются. Для экстракции обычно применяют апротонные растворители, в частности хлороформ, в которых ассоциаты практически не ионизируются. Экстракцию анионов ПАВ проводят при значении pH водной фазы 3,8, при котором реагирующие вещества находятся в ионизированном состоянии. При этом метиленовый синий хлороформом не экстрагируется и, следовательно, не мешает фотометрическому определению ПАВ. Интенсивность окраски ионных ассоциатов высокая, молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 650$ нм равен $2{,}2 \cdot 10^4$, что обусловливает достаточно низкий предел обнаружения. Подобным образом могут быть определены и другие анионные поверхностно-активные вещества с сульфогруппой.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор ПАВ, например сульфанола, с концентрацией ПАВ 0,01 мг/мл.

Ацетатный буферный раствор. К 422 мл 1 М раствора уксусной кислоты прибавляют 50 мл 1 М раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 0,5 л.

Хлороформ (чда).

Раствор метиленового синего. Растворяют 0,35 г метиленового синего в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Затем проводят следующую операцию. В делительную воронку вместимостью 250 мл вносят 50 мл дистиллированной воды, 10 мл ацетатного буферного раствора и 10 мл раствора метиленового синего, прибавляют 10 мл хлороформа, встряхивают в течение 30 с и дают

фазам расслоиться. Сливают хлороформный слой и ополаскивают водный слой 2—3 мл хлороформа. Повторяют экстракцию до тех пор, пока слой органического растворителя не перестанет окрашиваться. При экстракции необходимо следить, чтобы носик воронки не смачивался водным слоем.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. В очищенные, как указано выше, растворы метиленового синего в пяти делительных воронках вместимостью 250 мл вносят по 100 мл водного раствора, содержащего соответственно 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мл рабочего раствора ПАВ, приливают по 15 мл хлороформа и осторожно встряхивают 1 мин (30—40 раз). Дают возможность фазам хорошо разделиться и сливают хлороформный слой через воронку с ватой, промытой в хлороформе, в мерные колбы вместимостью 50 мл. Экстракцию повторяют еще раз, сливая хлороформный слой в те же мерные колбы. Растворы в колбах доводят хлороформом до метки и перемешивают.

Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Результаты измерений записывают в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

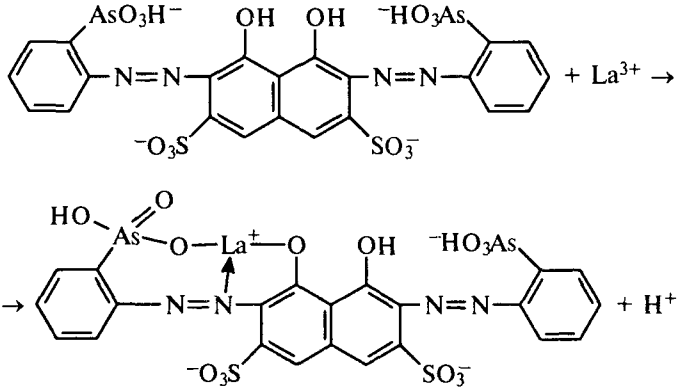
Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. По средним значениям поглощения строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание ПАВ в растворе".

Определение ПАВ в растворе. Очищенный раствор метиленового синего вносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, приливают 100 мл анализируемого водного раствора, содержащего ПАВ, и далее поступают так, как на стадии приготовления стандартных растворов. Полученный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют пять раз. По средним значениям поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание ПАВ в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

В спектрофотометрическом анализе поглощение аналитической формы измеряют при оптимальной длине волны с лучшей, чем в фотометрии, монохроматичностью рабочего излучения. Для этой цели применяют более совершенные приборы — спектрофотометры, которые дают возможность снизить предел обнаружения, улучшить воспроизводимость результатов определений и иногда избирательность анализа. Общие положения фотометрического анализа справедливы и для спектрофотометрии.

Работа 1. *Определение лантана с реагентом арсеназо III*

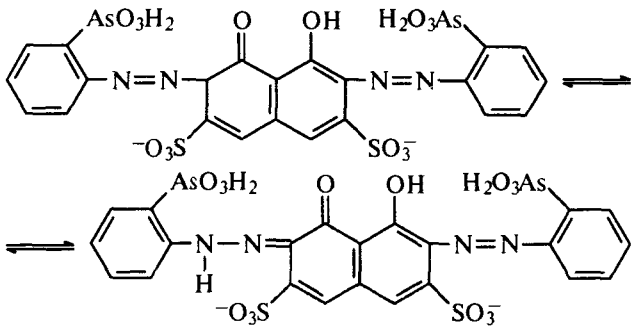
Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами лантана. Ионы лантана не обладают хромоформным действием, поэтому для получения аналитической формы применяется окрашенный реагент, в данном случае из класса бисазопроизводных хромотроповой кислоты — арсеназо III. Реакция комплексообразования протекает по схеме:



Функционально-аналитической группой в этом органическом реагенте является структурная часть молекулы, включающая гидрокси-, азо- и арсоновую группы.

Ионные равновесия в растворе арсеназо III и его окраска зависят от pH среды. В щелочной среде, когда ионизована одна из гидроксигрупп нафталинового ядра, окраска арсеназо III синяя. В концентрированной серной кислоте, когда азогруппа присоединяет протон, окраска зеленая. В кислых растворах диссоциация идет в основном по сульфогруппам, а при высоких значениях pH частично диссоциируют арсоногруппы. В слабокислых растворах арсеназо III находится в таутомерном равновесии между азоид-

ной и хинонгидразонной формами, причем равновесие значительно сдвинуто в сторону азоидной формы:



При комплексообразовании арсеназо III с ионами лантана в спектре комплекса, по сравнению со спектром свободного реагента, возникает новая полоса поглощения (рис. 3.50), обусловленная переходом координированной металлом формы реагента в хинонгидразонную. Окраска комплекса зависит от pH раствора, температуры, природы растворителя и будет промежуточной между окраской неионизованной и полностью ионизованной по гидроксигруппам формами реагента.

Молекула арсеназо III наряду с функционально-аналитической группировкой, обеспечивающей реакционную способность данного реагента по отношению к ионам металла (лантана), имеет и аналитическо-активную сульфогруппу SO_3H, которая практически не влияет на механизм реакции, но обусловливает растворимость реагента и комплекса в воде.

На протекание аналитической реакции значительное влияние оказывает состояние ионов лантана в растворе. В реакцию с арсеназо III вступает гидратированный ион лантана $[La(H_2O)_n]^{3+}$ и реакция начинается примерно при тех же значениях pH, при которых начинается гидратирование ионов лантана, т. е. в кислой среде (pH = 3). Ионы других элементов взаимодействуют с реагентом при других значениях pH, поэтому, изменяя pH, можно в определенной степени управлять избирательностью реакции арсеназо III. Так, арсеназо III реагирует с ионами кальция в щелочной среде, в кислой среде эта реакция подавляется, поэтому можно определять лан-

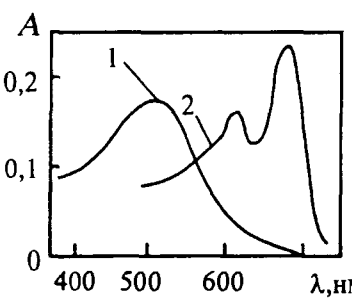


Рис. 3.50. Спектры поглощения арсеназо (III) (1) и его комплекса с ионами лантана (2), pH = 3

тан в присутствии кальция. В целом избирательность арсеназо III как аналитического реагента недостаточно высока. Определению мешают все редкоземельные элементы, торий, уран, висмут, медь, железо, барий, скандий и др. Для повышения избирательности можно применять маскирующие реагенты: ЭДТА, тартраты, оксалаты, фториды и некоторые другие.

Высокая чувствительность рассматриваемой цветной реакции объясняется интенсивной окраской аналитической формы: молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 660$ нм равен $4{,}5 \cdot 10^4$, что в свою очередь обусловливает низкий предел обнаружения, порядка 10^{-7} г/л.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ-4, СФ-5, СФ-16, СФ-26.

Раствор нитрата лантана (хч) с концентрацией La 100 мкг/мл.

Раствор нитрата лантана (хч) с концентрацией La 10 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора

Арсеназо III (чда), 0,015%-ный раствор.

Хлорная кислот (чда), 0,08 М раствор.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 10; 20; 30; 40 и 50 мкг лантана в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор, содержащий 10, 20, 30, 40 и 50 мкг лантана, приливают в каждую колбу по 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III и по 0,08 М раствора хлорной кислоты. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением определяемого.

Выбор аналитической длины волны. На спектрофотометре снимают спектр раствора сравнения в области 500—700 нм с интервалом 5 нм относительно дистиллированной воды, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Затем аналогичным образом снимают спектр раствора, содержащего комплекс лантана(III) с арсеназо III. Для приготовления этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III, исходный раствор соли лантана, содержащий 400 мкг элемента, 2,0 мл 0,08 М хлорной кислоты и дистиллированную воду до объема 50 мл.

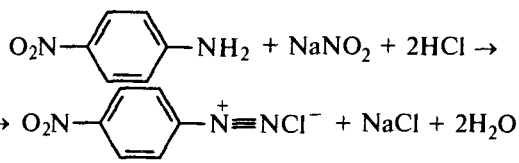
По полученным данным строят кривые поглощения реагента и комплекса и, ориентируясь на наибольшее различие поглощения комплекса и реагента, находят оптимальную аналитическую длину волны.

Построение градуировочного графика. При выбранной длине волны фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблицы. По средним значениям поглощения строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание лантана в растворе".

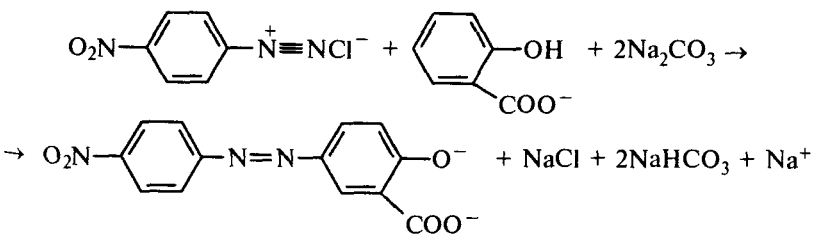
Определение содержания лантана (III) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему лантан, добавляют 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III, 2,0 мл 0,08 М раствора хлорной кислоты и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранной длине волны. Измерения повторяют пять раз. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание лантана в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 2. *Определение 4-нитроанилина по образованию азокрасителя*

Метод основан на получении из 4-нитроанилина интенсивно окрашенного красно-оранжевого азокрасителя. Реакция включает две стадии: 1) диазотирование 4-нитроанилина с образованием бесцветного 4-нитрофенилдиазония; 2) азосочетание 4-нитрофенилдиазония с салицилат-ионом — получение аналитической формы (4-нитробензоазо-4-салицилата натрия). Диазотирование 4-нитроанилина осуществляют действием нитрита натрия в присутствии HCl:



Азосочетание 4-нитрофенилдиазония с салицилат-ионом проводят в щелочной среде (в присутствии карбоната натрия):



Скорость реакции диазотирования зависит от концентраций 4-нитроанилина, нитрита натрия, HCl (pH), температуры и других факторов. Поэтому азосоставляющую (салицилат) следует

вводить в реакционную систему через определенный промежуток времени после введения нитрита натрия (15—20 мин).

Исходный 4-нитроанилин имеет светло-желтую окраску, которая обусловлена смещением π-электронов ароматического кольца под влиянием суммарного действия электронодонорного ($-NH_2$) и электроноакцепторного ($-NO_2$) заместителей.

Окраска синтезируемого азокрасителя обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в системе сопряженных двойных связей. Наблюдаемая окраска зависит от pH раствора. Так, при pH = 6,8 образуется соединение желтого цвета, при pH = 8,8 — желто-оранжевого. Интенсивность окраски значительно возрастает в щелочной среде вследствие ионизации электронодонорного заместителя ($-\ddot{O}H \rightarrow \ddot{O}^-$) и усиления делокализации π-электронов. Это сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения. Молярный коэффициент поглощения для 4-нитробензолазо-4-салицилата натрия при $\lambda = 490$ нм равен $7{,}8 \cdot 10^4$, что обусловливает достаточно низкий предел обнаружения.

От pH среды зависит скорость и побочных реакций: разложения диазосоединения (скорость разложения возрастает при увеличении pH), превращения диазосоединения в неактивную форму в сильнощелочной среде, разложения азосоединения при уменьшении pH и др. В случае повышенной концентрации исходного 4-нитроанилина эти процессы приводят к отклонению от закона Бугера—Ламберта—Бера.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ-4А, СФ-16, СФ-26 и др.

Рабочий раствор 4-нитроанилина (чда) с концентрацией 0,1 мг/мл в воде с добавлением 1 М раствора HCl до pH 1—2.

Нитрат натрия (хч), 0,5%-ный раствор.

Натриевая соль салициловой кислоты (чда), 0,1 М раствор.

Карбонат натрия (хч), 0,3 М раствор.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 20, 40, 60, 80 и 100 мкг 4-нитроанилина в 50 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят раствор 4-нитроанилина, содержащий 20, 40, 60, 80 и 100 мкг этого вещества, затем в каждую колбу приливают 5 мл 0,5%-ного раствора нитрита натрия, тщательно перемешивают и через 20 мин добавляют 2 мл 0,1 М раствора салицилата натрия. Объем каждого раствора доводят до 50 мл 0,3 М раствором карбоната натрия. Через 20 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением определяемого вещества.

Выбор аналитической длины волны. На спектрофотометре снимают спектр раствора аналитической формы, имеющего наиболее интенсивную окраску, в области 380—600 нм, с интервалом 5 нм относительно раствора сравнения. При этом используют кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм. По полученным данным строят кривую поглощения, по которой находят оптимальную аналитическую длину волны.

Построение градуировочного графика. При выбранной длине волны фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблицы. По средним значениям строят градуировочный график в координатах "поглощение — содержание 4-нитроанилина в растворе".

Определение содержания 4-нитроанилина в растворе. К анализируемому раствору, содержащему 4-нитроанилин, добавляют 5 мл 0,05%-ного раствора нитрита натрия и тщательно перемешивают. Через 30 мин приливают 2 мл 0,1 М раствора салицилата натрия и доводят объем раствора до 50 мл 0,3 М раствором карбоната натрия. Через 20 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание 4-нитроанилина в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов рассчитывают доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Практические работы по фотометрическому титрованию

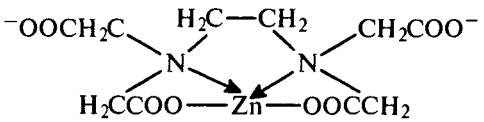
Работа 1. *Титрование цинка(II) раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в присутствии индикатора эриохрома черного Т*

Метод основан на фотометрическом титровании ионов цинка раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т:

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows ZnY^{2-} + 2H^+$$

(H_2Y^{2-} — условная запись иона ЭДТА).

ЭДТА является комплексоном — органическим реагентом, образующим со многими ионами металлов устойчивые комплексные соединения — комплексонаты:



Устойчивость образующегося комплексоната может быть определена через условную константу устойчивости, которая учи-

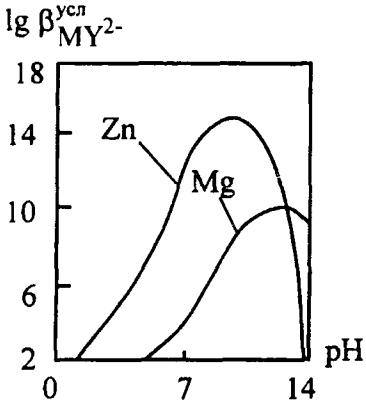


Рис. 3.51. Зависимость условных констант устойчивости комплексонатов цинка и магния от pH раствора

тывает влияние pH раствора и побочные реакции ионов металла с ЭДТА:

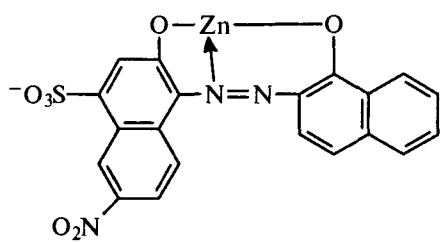
$$\beta^{усл}_{ZnY^{2-}} = \beta_{ZnY^{2-}} / \alpha_{Zn(NH_3)_n} \alpha_{Y(H)}$$

где $\alpha_{Zn(NH_3)_n}$, $\alpha_{Y(H)}$ — коэффициенты, учитывающие степень протекания побочных реакций ионов металла (образование аммиаката) и ЭДТА (протонирование).

Титрование проводят в среде аммиачного буферного раствора при pH = 9, так как в этих условиях достигается наибольшая устойчивость комплексоната цинка (рис. 3.51). В качестве металлоиндикатора на ионы цинка используют эриохром черный Т, проявляющий кислотно-основные свойства за счет ионизации комплексообразующих групп.

Гидроксид цинка при pH = 9 осаждается из раствора, что делает само определение невозможным. Чтобы воспрепятствовать этому процессу, в раствор вводят маскирующий комплексообразователь — аммиак. Благодаря этому цинк удерживается в щелочном аммиачном растворе в виде аммиакатов.

Индикатор эриохром черный Т является красителем группы *о,о'*-диоксиазонафталина и он способен координировать ионы Zn, взаимодействие происходит по *о*-окси-*о'*-оксиазогруппировке



При этом образуется комплекс, но менее устойчивый, чем комплексонат цинка. В реальных условиях титрования это различие еще более усиливается, что можно показать расчетом соответствующих условных констант устойчивости комплексоната цинка и комплекса цинка с металлоиндикатором с учетом побочных реакции. В первом случае происходит взаимодействие ионов цинка с аммиаком ($\alpha_{Zn(NH_3)_n}$) и протонирование ЭДТА ($\alpha_{Y(H)}$, во вто-

ром — то же для цинка и еще протонирование индикатора ($\alpha_{Ind(H)}$):

$$\lg\beta^{усл}_{ZnY^{2-}} = \lg\beta_{ZnY^{2-}} - \lg\alpha_{Zn(NH_3)_n} - \lg\alpha_{Y(H)} = \\ = 16{,}5 - 4{,}3 - 1{,}3 = 11{,}0$$

$$\lg\beta^{усл}_{ZnInd} = \lg\beta_{ZnInd} - \lg\alpha_{Zn(NH_3)_n} - \lg\alpha_{Ind(H)} = 12{,}9 - 4{,}2 - 2{,}6 = 6{,}1$$

Значения констант устойчивости и коэффициентов побочных реакций взяты из справочной литературы.

Ионное состояние эриохрома черного Т сильно подвержено влиянию pH раствора. Значительное различие в условных константах устойчивости комплексов цинка с ЭДТА и с индикатором эриохромом черным Т обеспечивает достаточно большое значение константы равновесия для протекающего в конечной точке процесса разрушения комплекса цинка с индикатором:

$$\lg K = \lg\beta^{усл}_{ZnY^{2-}} - \lg\beta^{усл}_{ZnInd} = \\ = 11{,}0 - 6{,}1 = 5{,}9$$

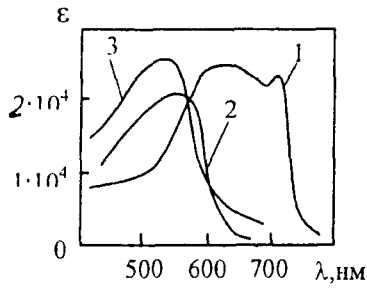


Рис. 3.52. Спектры поглощения индикатора эриохрома черного Т (1) и его комплекса с ионами магния (2) (pH = 8) и цинка (3) (pH = 5)

Хорошая контрастность цветной реакции индикатора с металлом, под которой понимают разность между максимумами поглощения комплекса цинка с индикатором и свободного индикатора (см. рис. 3.52), позволяет использовать ее для фотометрической индикации конечной точки титрования. Оптимальной для фотометрического титрования цинка будет среда, содержащая 0,1 М NH_3 (pH = 9). В этих условиях фотометрическому титрованию ионов цинка раствором ЭДТА не мешают ионы Ba(II), Ca(II), Mg(II), Sr(II), так как для них $\lg\beta_{MY} < 10$. Если различие в устойчивости комплексов окажется недостаточным, то для обеспечения избирательности определения применяют реакции маскирования.

Приборы и реактивы

Абсорбциометр ЛМФ-69, ЛМФ-72 с оранжевым светофильтром.

Рабочий раствор сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (хч) с концентрацией цинка 6,54 мг/мл (0,05 М).

Раствор эриохрома черного Т, 0,1%-ный.

Выполнение работы

Установка титра раствора ЭДТА по цинку. В стакан для фотометрического титрованиям вносят 1 мл стандартного раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 5 мл раствора NH_4Cl, 25 мл раствора аммиака, 0,5 мл раствора эриохрома черного Т и 10 мл дистиллированной воды. Стакан с полученным раствором помещают в прибор и титруют раствором ЭДТА, снимая показания прибора каждый раз после прибавления 0,1 мл титранта (вблизи точки эквивалентности по 0,05 мл). По результатам титрования строят график $T - f(V)$.

Титруют не менее трех проб, находят среднее значение объема титранта ($V_{ЭДТА}$) и рассчитывают титр ЭДТА:

$$T_{ЭДТА/Zn} = T_{Zn}V_{Zn}/V_{ЭДТА}$$

Определение содержания цинка(II) в растворе. К анализируемому раствору добавляют 5 мл раствора NH_4Cl, 25 мл раствора аммиака, 0,5 мл эриохрома черного Т, 10 мл дистиллированной воды и титруют раствором ЭДТА (не менее трех титрований). По результатам строят кривые титрования и находят $V_{ЭДТА}$. По среднему значению рассчитывают содержание цинка в растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 2. *Анализ смеси цинка и магния титрованием в присутствии индикатора эриохрома черного Т*

Метод основан на последовательном оттитровывании ионов цинка и магния раствором ЭДТА с индикатором эриохромом черным Т:

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ZnY^{2-} + 2H^+$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^+$$

Оптимальными условиями для титрования ионов магния так же, как и цинка (см. работу 1), является pH = 9 (аммиачная буферная смесь). Повышение pH раствора до 12 приводит к выпадению осадка гидроксида магния, который может адсорбировать на своей поверхности ионы цинка, что приводит к увеличению погрешности определения.

Возможность последовательного оттитровывания ионов цинка и магния при их совместном присутствии определяется значением условных констант устойчивости и поглощающей способностью образующихся комплексов. В системе определяемое вещество—индикатор—титрант существуют сложные равновесия, при рассмотрении которых надо учитывать побочные реакции всех составляющих.

Возможность последовательного оттитровывания ионов металла и достаточная резкость изменения окраски индикатора в точке эквивалентности обусловлены значениями условных констант устойчивости комплексометрического титрования ионов

магния и цинка, а также комплексов ионов этих металлов с индикатором (см. работу 1)

$$\lg\beta^{усл}_{MgY^{2-}} = \lg K_{MgY^{2-}} - \lg\alpha_{Mg(NH_3)_n} - \lg\alpha^{4-}_{Y(H)} = 8{,}7 - 1{,}9 - 1{,}3 = 5{,}3$$

$$\lg\beta^{усл}_{MgInd} = \lg K_{MgInd} - \lg\alpha_{Mg(NH_3)_n} - \lg\alpha_{Ind(H)} = 7 - 1{,}9 - 2{,}6 = 2{,}5$$

В данном случае имеет место значительное различие как между константами устойчивости образующихся комплексонатов

$$\Delta\lg\beta = 11{,}0 - 5{,}3 = 5{,}7$$

так и в константах равновесия разрушения комплексов цинка и магния с индикатором ЭДТА в соответствующих конечных точках титрования

$$\Delta\lg K = 5{,}9 - (5{,}3 - 2{,}5) = 3{,}1.$$

Поэтому при титровании ионов цинка раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т изменение окраски индикатора будет указывать на превращение ZnInd в Ind в присутствии ионов магния, дающих менее устойчивый комплекс с ЭДТА, чем цинк, а освобожденный индикатор реагирует с ионами магния, образуя MgInd. Таким образом, происходит замещение ZnInd на MgInd. При дальнейшем добавлении ЭДТА комплекс MgInd разрушается, высвобождается свободный индикатор и фиксируется изменение светопоглощения, т. е. регистрируется кривая титрования типа приведенной на рис. 3.42.

Приборы и реактивы

Приборы и реактивы — см. работу 1.

Рабочий раствор сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (хч) с концентрацией магния 2,43 мг/мл, 0,05 М.

Выполнение работы

Установка титра ЭДТА по магнию. Установку титра ЭДТА по магнию проводят аналогично установке титра ЭДТА по цинку (см. предыдущую работу). По результатам титрования рассчитывают $T_{ЭДТА/Mg}$.

Определение цинка и магния в растворе. К анализируемому раствору, содержащему цинк и магний, добавляют указанные при установке титра раствора ЭДТА по цинку реактивы и титруют раствором ЭДТА (не менее трех раз). По результатам строят кривые титрования, по которым находят $V'_{ЭДТА}$ и $V''_{ЭДТА}$, соответствующие первой и второй конечным точкам титрования. По сред-

ним значениям $V'_{\text{ЭДТА}}$ и $V''_{\text{ЭДТА}}$ рассчитывают содержание цинка и магния в анализируемом растворе:

$$g_{Zn} = T_{\text{ЭДТА/Zn}} V_{\text{ЭДТА}};\ g_{Mg} = T_{\text{ЭДТА/Mg}}(V'_{\text{ЭДТА}} - V''_{\text{ЭДТА}})$$

Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

3.2.12. Флуориметрический анализ

Явление флуоресценции относится к широкой группе процессов, носящих общее название *люминесценции*. Это явление обусловлено тем, что молекула, каким-либо способом переведенная в возбужденное состояние, при обратном электронном переходе излучает энергию в виде квантов света. Молекулы люминесцирующего вещества могут переводиться в возбужденное состояние различными способами. Люминесценция, возникающая под воздействием УФ или видимого излучения называется *фотолюминесценцией* или *флуоресценцией*. Обычно люминесценцию, вызываемую УФ излучением, называют *флуоресценцией*. Свечение, появляющееся за счет энергии химической реакции, получило название *хемолюминесценции*, свечение за счет энергии рентгеновский лучей — *рентгенолюминесценция*. В аналитической химии чаще всего используются флуоресценция и фосфоресценция.

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем ультрафиолетовом облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возбуждения люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбужденное с длительностью возбужденного состояния, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбужденного состояния в основное. Это возможно для молекул с относительно устойчивым возбужденным состоянием.

Флуоресценция — свечение, прекращающееся через очень малое время после его возбуждения. *Фосфоресценция* — свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения его возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым механизмом возвращения возбужденной молекулы в основное состояние.

Процессы в возбужденном состоянии

Невозбужденные молекулы органических соединений находятся в синглетном состоянии, которое характеризуется минимумом энергии и отсутствием неспаренных электронов. При возбуждении молекулы, как это видно из рис. 3.53, осуществляется электронно-колебательный синглет-синглетый переход $S_0 \rightarrow S_1^{\upsilon_n}$.

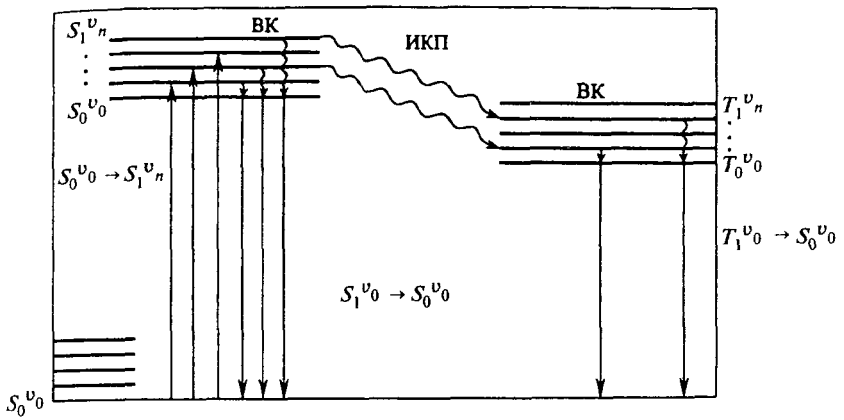


Рис. 3.53. Энергетическая диаграмма флуоресценции и фосфоресценции. ВК — внутренняя конверсия; ИКП — интеркомбинационный переход

Избыток колебательной энергии на возбужденном уровне $S_1^{\upsilon_n}$ может быть утрачен за счет безызлучательного процесса внутренней конверсии $S_1^{\upsilon_n} \to S_1^{\upsilon_0}$. При переходе электрона с нижнего возбужденного колебательного уровня на основной $S_1^{\upsilon_0} \to S_0^{\upsilon_0}$ излучается квант флуоресценции.

Если возбужденное состояние относительно устойчиво, то электрон, находящийся на возбужденном синглетном уровне $S_1^{\upsilon_n}$, может осуществить нерегламентированный правилами отбора интеркомбинационный переход (ИКП) $S_1^{\upsilon_n} \to T_1^{\upsilon_n}$ и попасть на триплетный уровень возбужденного состояния $T_1^{\upsilon_n}$. Время жизни возбужденного триплетного состояния велико — от 10^{-4} с до нескольких секунд. Вероятность запрещенного триплет-синглетного перехода мала и в этом случае наблюдается явление фосфоресценции.

Участие колебательных подуровней в механизме люминесценции приводит к появлению широких (100—200 нм) полос излучения.

Интенсивность флуоресценции

Эффективность преобразования энергии возбуждения $E_п$ в энергию излучения $E_ф$ характеризуют энергетическим $\varphi_{эн}$ и квантовым $\varphi_{кв}$ выходом флуоресценции

$$\varphi_{эн} = E_ф/E_п, \quad \varphi_{кв} = N_ф/N_п$$

где $N_ф$ — число излученных квантов, $N_п$ — число поглощенных квантов. Квантовый выход связан с энергетическим соотношением $E = h\nu N$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения, N — число световых квантов).

Величина $\varphi_{эн}$ зависит от длины волны возбуждающего излучения (закон Вавилова). Однако спектр люминесценции сложных молекул в конденсированной фазе не зависит от длины волны возбуждающего излучения, так как излучение квантов флуоресценции осуществляется только с одного уровня ($S_1^{\upsilon_0}$, см. рис. 3.53). Поскольку наблюдается одновременное и независимое друг от друга свечение очень большого числа молекул, суммарное излучение не когерентно. Энергия излученных квантов меньше энергии поглощенных, поэтому максимум спектра флуоресценции сдвинут в сторону больших длин волн по отношению к максимуму спектра поглощения этого же соединения (закон Стокса—Ломмеля).

Чем больше квантовый выход, тем интенсивнее флуоресценция. К снижению $\varphi_{эн}$ приводит явление тушения флуоресценции, возникающее в результате дезактивации возбужденного состояния. Тушение может быть вызвано изменением строения флуоресцирующей молекулы — тушение первого рода или влиянием внешних факторов, не затрагивающих структуру молекулы — тушение второго рода.

С некоторой граничной концентрации флуоресцирующего вещества в растворе наблюдается *концентрационное тушение.* С повышением температуры выход и интенсивность флуоресценции уменьшаются, так как в этом случае возрастает колебательная энергия молекулы и, следовательно, вероятность перехода ее в безызлучательное состояние.

Тушение флуоресценции может наблюдаться и под влиянием примесей, находящихся в растворе. Причина в этом случае связана с потерей энергии возбуждения вследствие соударений молекул флуоресцирующего вещества и примесей и с передачей энергии молекулам постороннего вещества (тушение первого рода). Для химического анализа представляет интерес тушение или возникновение флуоресценции в присутствии посторонних веществ.

Флуоресценция и строение молекул

Неорганические соединения, у которых возможен переход возбужденных электронов на основной уровень только с определенных энергетических уровней, обладают флуоресценцией. Этим требованиям удовлетворяют соединения редкоземельных элементов и урана(III, IV, VI). Флуоресценция свойственна и многим органическим соединениям. Поэтому в анализе неорганических веществ используют флуорогенные органические реагенты, образующие флуоресцирующие комплексы с ионами металлов. Чем сильнее

поглощает органическое соединение в ультрафиолетовой области спектра, тем интенсивнее его флуоресценция. Этому условию удовлетворяют алифатические, насыщенные циклические соединения, соединения с системой сопряженных двойных связей и в меньшей степени ароматические соединения с гетероатомами. Введение электронодонорных заместителей в молекулу органического соединения усиливает флуоресценцию, электроноакцепторных — тушит ее. Заместители, слабо взаимодействующие с π-электронной системой молекулы (CH_3, $-SO_3H$), не влияют на флуоресценцию. При переходе молекул в возбужденное состояние силы внутримолекулярного взаимодействия и относительное расположение уровней энергии основного и возбужденного состояний не изменяются. Поэтому в соответствии с правилом В. Л. Левшина имеет место зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания, что видно из приведенного на рис. 3.54 примера.

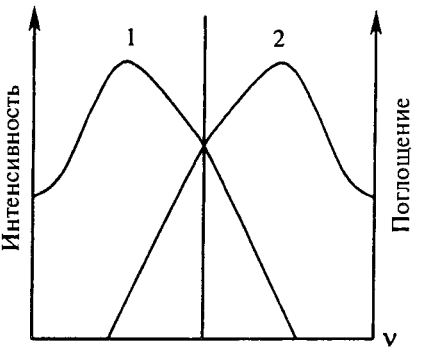
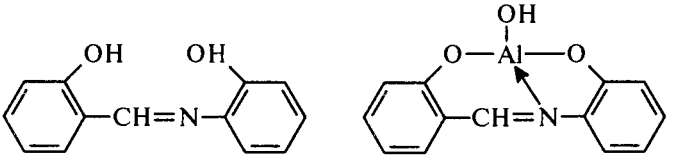


Рис. 3.54. Зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения растворов ксантенового красителя родамина 6Ж в этаноле

Как известно, молекулы органических реагентов имеют функционально-аналитические группы, обеспечивающие образование комплексов (хелатов) с ионами металлов. Если такой реагент обладает поглощением в ближней и УФ областях спектра, то при комплексообразовании максимум поглощения комплекса сдвигается в сторону более длинных волн. Если при этом ион металла не гасит флуоресценцию, то наблюдается смещение спектра флуоресценции также в длинноволновую область.

Молекулы реагента с нежесткой структурой, для которых исключается существование поворотных конформационных изомеров, не флуоресцируют — энергия возбуждения расходуется на взаимное превращение изомеров. Например, салицилаль-*о*-аминофенол не флуоресцирует, но его хелат с Al^{3+} обладает ярко-зеленой флуоресценцией, так как Al^{3+} фиксирует положение отдельных частей молекулы реагента.



Интенсивность флуоресценции и концентрация флуорогена

При низких концентрациях флуорогена интенсивность флуоресценции пропорциональна числу излученных квантов $N_ф$:

$$I_ф = k_ф N_ф = k_ф \varphi_{кв} N_п \qquad (3.28)$$

где $k_ф$ — коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов $N_п$ пропорционально интенсивности поглощенного возбуждающего излучения ($I_0 - I$), так что, используя закон Бугера—Ламберта—Бера, можно записать

$$N_п = k_п(I_0 - I) = k_п(I_0 - I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l C}) = k_п I_0(1 - 10^{-\varepsilon_\lambda l C}) \qquad (3.29)$$

где I_0, I — интенсивности падающего и прошедшего УФ-потоков; $k_п$ — коэффициент пропорциональности; C — концентрация флуоресцирующего вещества.

Из этих уравнений (3.28) и (3.29) получим:

$$I_ф = k_ф k_п I_0(1 - 10^{-\varepsilon_\lambda l C})$$

Если концентрация флуоресцирующего вещества в растворе мала, то поглощение возбуждающего УФ излучения незначительно, следовательно

$$I_ф = k_ф k_п \varphi_{кв} I_0 \varepsilon_\lambda l C$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества. Однако в области относительно высоких концентраций наблюдается явление концентрационного тушения, происходящее при увеличении доли безызлучательных переходов, и линейная зависимость между $I_ф$ и C нарушается (рис. 3.55).

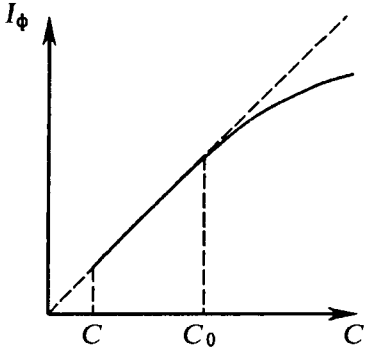


Рис. 3.55. Типичная экспериментальная зависимость флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества

Концентрационное тушение обусловливает верхний предел интервала определяемых концентраций, он приблизительно равен 10^{-4} моль/л. Высокая интенсивность флуоресценции обусловливает низкий предел обнаружения метода, составляющий 10^{-8} %.

Схема флуориметрических измерений

Принципиальная схема типового флуориметра показана на рис. 3.56.

Излучение источника, выделенное первичным светофильтром 2, попадает на кювету с пробой. Возникающее излучение флуоресценции $I_ф$ через вторичный светофильтр 4 поступает на фотоэлемент или фотоумножитель, где оно преобразуется в электрический сигнал, пропорциональный интенсивности флуоресценции, который усиливается электронным усилителем и измеряется миллиамперметром.

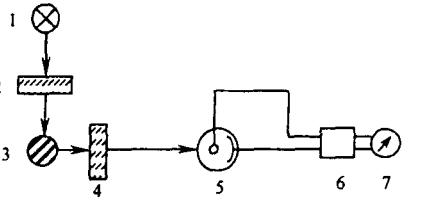


Рис. 3.56. Принципиальная схема флуориметрических измерений:
1 — источник излучения; 2, 4 — светофильтры; 3 — кювета с анализируемым раствором; 5 — фотоэлемент или фотоумножитель; 6 — электронный усилитель; 7 — регистрирующий прибор

В пределах линейного участка градуировочного графика воспроизводимость флуориметрических определений составляет приблизительно 5%. Метод применяют для определения очень малых количеств элементов при анализе неорганических и органических веществ, для определения малых количеств витаминов, гормонов, антибиотиков, канцерогенных соединений, нефтепродуктов и др.

Комбинирование флуориметрии с методами концентрирования, например с экстракцией, позволяет понизить предел обнаружения. С использованием флуоресцентных индикаторов можно проводить титрование даже мутных и окрашенных растворов.

Практические работы

Работа 1. ***Определение урана(VI) по свечению уранилфосфатных комплексов***

Из неорганических соединений урана(VI) наибольшей люминесцентной способностью обладают соли уранила. Для них характерно медленное нарастание концентрационного тушения.

В фосфорнокислых растворах уранил образует ряд комплексонов, флуоресцирующих желто-зеленым светом:

$$UO_2^{2+} + H_3PO_4 = UO_2H_2PO_4^+ + H^+$$

$$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 = UO_2(H_2PO_4)_2 + 2H^+$$

$$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 = UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+ + H^+$$

$$UO_2^{2+} + 3H_3PO_4 = UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4 + 2H^+$$

Какой из комплексов будет преобладать, зависит от концентрации фосфорной кислоты, pH раствора, природы и концентрации посторонних электролитов. Максимальная интенсивность флуоресценции достигается при 5%-ной концентрации H_3PO_4. Наиболее сильными тушителями указанных комплексонов являются иодиды, ионы серебра, глицерин.

Приборы и реактивы

Флуориметр ЭФ-3МА.

Рабочий раствор нитрата уранила, 2,1095 г $UO_2(NO_3)_2$ растворяют в 1 л воды.

Фосфорная кислота, 50%-ный раствор.

Выполнение работы

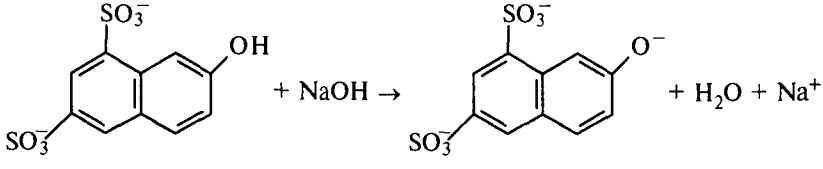
Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят пипеткой 0 (раствор фона), 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего раствора нитрата уранила и с помощью мерного цилиндра по 5 мл раствора фосфорной кислоты. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Кювету флуориметра ополаскивают соответствующим стандартным раствором, затем наливают его в кювету и измеряют интенсивность флуоресценции. Для каждого раствора измерения проводят 3—5 раз. В качестве первичного светофильтра используют светофильтр ФК-1, в качестве вторичного — светофильтр В-2 (λ = 400—580 нм). По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах "интенсивность флуоресценции — концентрация урана в растворе".

Определение концентрации урана в растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции. По ее среднему значению, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию урана и рассчитывают содержание его в растворе.

Если при построении градуировочного графика из-за недостаточной воспроизводимости наблюдается разброс экспериментальных точек, необходимо методом наименьших квадратов рассчитать уравнение прямой и по ней определить концентрацию урана.

Работа 2. *Определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты по свечению ее аниона*

Ионы 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты в растворе при pH = 9—10 при УФ облучении флуоресцируют синим светом



Приборы и реактивы

Флуориметр ЭФ-3МА или другой конструкции.

Раствор двунатриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с концентрацией 1 мг/мл.

Гидроксид натрия, 0,1 М раствор.

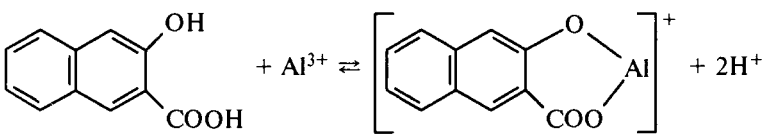
Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят пипеткой 0 (раствор фона), 2, 4, 8, 10 мл рабочего раствора двунатриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты и с помощью мерного цилиндра по 4 мл раствора NaOH. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Кювету флуориметра ополаскивают соответствующим стандартным раствором, затем наливают его в кювету и измеряют интенсивность флуоресценции 3—5 раз. В качестве первичного светофильтра используют светофильтр В-1, в качестве вторичного — ФК-2. По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах "интенсивность флуоресценции — концентрация 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты в растворе".

Определение концентрации 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты в растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции. По ее среднему значению, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию кислоты и рассчитывают ее содержание в растворе анализируемого образца.

Работа 3. *Определение алюминия по свечению его комплекса с 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой*

Ионы алюминия с 3-гидрокси-3-нафтойной кислотой образуют в растворе при pH = 3 комплекс, флуоресцирующий ярко-голубым светом. При pH = 5,81 комплекс имеет состав Al : кислота = = 1 : 1, $\varepsilon = 2{,}37 \cdot 10^{-4}$. Реагент при pH $\geqslant$ 2 флуоресцирует зеленым светом.



Приборы и реактивы

Флуориметр УФ-3МА или другой конструкции.

Раствор натриевой соли 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты, 10^{-4} М.

Рабочий раствор соли алюминия, содержащий 5 мкг/мл Al; 2,3720 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 1 л воды.

Ацетатный буферный раствор, pH = 5,8. К 107,5 мл 1 М раствора уксусной кислоты добавляют 100 мл 1 М раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят пипеткой по 10 мл анализируемого раствора и с помощью мерного цилиндра по 10 мл ацетатного буферного раствора, по 10 мл раствора натриевой соли 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты и из бюретки добавляют 0, 2, 5, 10, 15, 20 мл рабочего раствора соли алюминия. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 1 ч измеряют интенсивность флуоресценции приготовленных растворов. Для каждого раствора измерение проводят 3—5 раз. В качестве первичного светофильтра используют светофильтр В-1 (λ = 320—390 нм), в качестве вторичного — В-2 (λ = 400—520 нм). По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах "интенсивность флуоресценции — концентрация алюминия в растворе" и рассчитывают его содержание в анализируемом растворе.

Работа 4. *Определение сульфид-ионов по тушению флуоресценции тетрамеркурацетатфлуоресцеина*

Сульфид-ионы тушат желто-зеленую флуоресценцию щелочного раствора тетрамеркурацетатфлуоресцеина $C_{20}H_8O_5(HgOOCCH_3)_4$ в результате образования сульфида ртути(I), приводящего к разрушению флуоресцирующего соединения:

$$C_{20}H_8O_5(HgOOCCH_3)_4 + 2S^{2-} = 2Hg_2S + 4CH_3COO^- + C_{20}H_8O_5$$

Максимум флуоресценции наблюдается при λ = 530 нм, пропорциональная зависимость между тушением и концентрацией сульфид-иона сохраняется в пределах 0,001—0,02 мкг/мл. Воспроизводимость определения около 10%. Тушителями флуоресценции являются также тиоацетамид, тиокарбамид, соединения, содержание SH-группу, I^-, Br^-, SO_3^{2-}, CN^-.

Приборы и реактивы.

Флуориметр ЭФ-3МА или другой конструкции.

Гидроксид калия (чда), 1 %-ный раствор.

Раствор тетрамеркурацетатфлуоресцеина (ТМАФ); 0,02 г ТМАФ растворяют в 100 мл 0,01 М раствора КОН.

Рабочий раствор готовят разбавлением исходного раствора ТМАФ 0,01 М раствором КОН в 100 раз в день анализа. Рабочий раствор хранят в темной склянке не более двух месяцев.

Рабочий раствор сульфида натрия с концентрации 2,5 мкг/мл; 0,0187 г безводного Na_2S (хч) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 мл в 0,01 М растворе КОН.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В четыре мерные колбы вместимостью 100 мл с помощью мерного цилиндра наливают по 20 мл 1%-ного раствора КОН, из бюретки по 20 мл рабочего раствора ТМАФ и из микробюретки вводят 0 (раствор фона), 0,2; 0,3; 0,4 мл стандартного раствора Na_2S. Объем растворов доводят до метки 1%-ным раствором КОН, перемешивают и измеряют интенсивность флуоресценции. Для каждого раствора измерение проводят 3—5 раз. В качестве первичного светофильтра используют светофильтр В-1, в качестве вторичного — В-3. По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах "интенсивность флуоресценции — концентрация сульфид-иона в растворе".

Определение концентрации сульфид-ионов в растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции. По ее среднему значению, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию сульфид-иона и рассчитывают его содержание в анализируемом растворе.

3.2.13. Фототурбидиметрия и фотонефелометрия

Фототурбидиметрия и фотонефелометрия основаны на явлении рассеяния света дисперсными системами — суспензиями или золями, получаемыми в результате аналитических реакций. При прохождении света через дисперсную гетерогенную систему, какой является взвесь малорастворимого вещества в момент образования, происходит ослабление светового потока в результате рассеивания и поглощения его частицами дисперсной фазы:

$$I_0 = I_п + I_р + I$$

где I_0, $I_п$, $I_р$, I — интенсивности падающего, поглощаемого, рассеянного и прошедшего световых потоков, соответственно.

Это явление и использовано в турбидиметрических и нефелометрических методах для качественной и количественной оценки малорастворимых соединений.

В турбидиметрии измеряют интенсивность светового потока, прошедшего через дисперсную систему. Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то можно получить соотношение, аналогичное закону Бугера—Ламберта—Бера для поглощения света растворами

$$D = \lg I_0/I = tl = klC$$

где D — оптическая плотность раствора; t — коэффициент мутности раствора; l — толщина поглощающего слоя раствора; k — эмпирическая константа; C — концентрация.

Так как поглощения света в данном случае практически не происходит, то в отличие от светопоглощения A, используют оптическую плотность D, которая может быть измерена на фотоэлектроколориметре. Коэффициент мутности раствора аналогичен коэффициенту поглощения в законе Бугера—Ламберта—Бера. Коэффициент мутности — это величина, обратная толщине такого поглощающего слоя, которая уменьшает интенсивность падающего светового потока в 10 раз, измеряется в $см^{-1}$.

В нефелометрии измеряют интенсивность света, рассеянного дисперсной системой. Способность частиц к рассеянию или отражению света определяется размером частиц и длиной волны падающего света. Интенсивность светового потока, рассеянного дисперсными частицами, определяется уравнением Рэлея:

$$I_p = I_0[F(NV^2/\lambda^4 R^2)(1 + \cos^2\theta)]$$

где F — функция от показателей преломления частиц и среды; N — общее число частиц; V — объем частиц; λ — длина волны падающего света; R — расстояние от детектора; θ — угол рассеяния.

Эта закономерность перестает выполняться, если размеры частиц приближаются к длине волны падающего света.

Если необходимо определить только размер частиц и их концентрацию, то достаточно измерить интенсивность рассеянного света под одним углом (обычно под углом 90° по отношению к падающему потоку).

В нефелометрическом методе градуировочный график может быть построен в координатах "$I_0 - C$". Этот метод по сравнению с турбидиметрией более высокочувствителен, что объясняется прямым измерением аналитического сигнала. Нефелометрия позволяет определять не только концентрации и размер частиц в золях, но и их форму, характер взаимодействия и другие параметры.

В соответствии с уравнением Рэлея мутность, используемую в турбидиметрическом анализе, можно выразить как

$$t = k'NV^2/\lambda^4.$$

Отсюда следует, что отношение оптических плотностей для двух дисперсных систем малорастворимых веществ с одинаковым размером частиц, равно отношению концентраций, а при одной и той же концентрации отношение оптических плотностей пропорционально размерам частиц. В турбидиметрическом анализе размер частиц не имеет такого значения, как в нефелометрии. Однако, если дисперсная система содержит частицы размером более $0{,}1\lambda$, появляются отклонения от закона Рэлея, что приводит к на-

рушению линейности градуировочного графика. Воспроизводимость результатов при определении веществ турбидиметрическим методом составляет 5%.

Для осуществления турбидиметрического и нефелометрического методов анализа ионы определяемого элемента или определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение, способное образовывать относительно устойчивую дисперсную систему в начальный период формирования осадка. Этим условиям удовлетворяют реакции SO_4^{2-} с Ba^{2+}, Cl^- с Ag^+, $C_2O_4^{2-}$ с Ca^{2+} и другие.

Для аналитических целей пригодны наименее растворимые в воде осадки. Формирование осадка, удобного для количественного определения, в значительной степени зависит от условий осаждения: температуры, концентрации реагирующих веществ, pH, скорости добавления реактива и др. Осадок образуется в том случае, когда исходный раствор становится пересыщенным по отношению к твердой фазе, т. е. выполняется условие:

$$[M^+][A^-] > ПР_{MA}$$

где $[M^+]$, $[A^-]$ — концентрации ионов в растворе; $ПР_{MA}$ — произведение растворимости.

Как известно, при кристаллизации в системе сначала возникают мельчайшие частицы твердой фазы — зародыши, затем происходит рост кристаллов. Согласно термодинамической теории образования кристаллических зародышей изолированная система абсолютно устойчива (стабильна), если при любом конечном изменении ее состояния (при постоянстве энергии) ее энтропия остается неизменной (или уменьшается). Система относительно устойчива (метастабильна), если при некоторых конечных изменениях ее состояния энтропия возрастает. Примером метастабильной системы является пересыщенный раствор, энтропия которого возрастает на конечное значение при кристаллизации. В лабильной (пересыщенной) области происходит спонтанное зародышеобразование. В турбидиметрии необходима агрегативная устойчивость дисперсной системы. Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство ее свойств во времени, в первую очередь дисперсности и распределения частиц по объему, устойчивости к отделению раствора от осадка, к межчастичному взаимодействию.

В реальных условиях агрегативная устойчивость системы определяется факторами не только термодинамического, но и кинетического характера (столкновение частиц, диффузия, электростатическое взаимодействие, возникновение двойного электрического слоя на межфазной границе и др.). На практике межфазное взаимодействие устраняют введением в исходные растворы реагентов

сильного электролита, скорость коагуляции снижают увеличением вязкости среды.

Добиться воспроизводимости всех этих условий, обеспечивающих стабильность фазы во времени, непросто. Поэтому возникла идея использовать в аналитических целях не результат аналитической реакции осаждения, а сам процесс образования дисперсной фазы, т. е. используется кинетический подход.

Формирование дисперсной системы происходит во времени, скорость ее образования зависит от концентрации ионов, образующих малорастворимое соединение. Метод, используемый для измерения мутности во времени, получил название *турбидиметрического кинетического метода.* При кинетическом методе для определения компонента измеряют скорость реакции ($dx/d\tau$), которая в начальный момент протекания реакции описывается уравнением:

$$dx/d\tau = k \cdot ([B]_0 x) \cdot [C]_0 \qquad (3.30)$$

где k — константа скорости реакции; $[B]_0$, $[C]_0$ — начальные концентрации реагента и анализируемого вещества; x — концентрация промежуточного вещества или продукта реакции, по которому определяют скорость реакции.

Обычно измеряют скорость реакции в начальный момент, когда концентрация образующегося продукта мала, что нивелирует протекание обратной реакции, побочные реакции минимальны, а концентрации анализируемого компонента C_0 и реагента B_0 заметно не меняются. Следовательно, в этих условиях реакция протекает как реакция псевдонулевого порядка и уравнение (3.30) принимает вид

$$dx/dt = k \cdot [B]_0 \cdot [C]_0 \qquad (3.31)$$

Начальную скорость реакции обычно определяют, применяя метод фиксирования времени или метод фиксированной концентрации. Принцип метода фиксированной концентрации заключается в измерении времени (τ или $\Delta\tau$), необходимого для достижения фиксированного изменения состава (Δx). Интегрируя уравнение (3.31), получим

$$1/\Delta\tau = k[B]_0[C]_0/\Delta x$$

Значение $1/\Delta x$ пропорционально концентрации анализируемого компонента $[C]_0$ при постоянных k, $[B]_0$ и Δx ($[B]_0 \ll [C]_0$, Δx — предельно мало).

Преобразуем это уравнение

$$\Delta x = k[B]_0[C]_0\Delta\tau$$

Измеряя поглощение раствора, связанное пропорциональной зависимостью с концентрацией, определяют содержание анализируемого компонента. Обычно процесс осаждения в начальной стадии реакции не осложнен побочными явлениями, поэтому оптимальным является фиксирование скорости образования осадка как функции от концентрации определяемого компонента на данной стадий реакции.

Таким образом, кинетические методы анализа, основанные на использовании реакций осаждения, имеют преимущество перед обычными нефелометрическим и турбидиметрическим методами, так как для них не имеет значения полнота протекания реакции. Поэтому реакцию можно проводить в растворах сильных электролитов и кислот, что позволяет также нивелировать влияние мешающих ионов.

Практические работы

Работа 1. *Определение сульфатов в растворе*

В работе используют реакцию образования дисперсной системы малорастворимого в кислых растворах сульфата бария ($ПР = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$)

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Для обеспечения избирательности определения сульфатов (мешают карбонаты, фосфаты, хроматы) реакцию проводят в кислой среде.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Хлорид бария $BaCl_2 \cdot H_2O$, 10%-ный раствор.

Раствор электролита NaCl + HCl; растворяют 240 г NaCl (хч) + + 20,5 мл HCl (хч, пл. 1,17 г/см^3) в 1000 мл дистиллированной воды.

Раствор сульфата натрия с концентрацией Na_2SO_4 0,2 мг/мл; растворяют 0,8872 г прокаленного Na_2SO_4 (хч) в 1000 мл дистиллированной воды.

Рабочий раствор сульфата натрия, содержащий 10 мкг в 1000 мл раствора; готовят разбавлением исходного раствора в 20 раз.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В пять мерных колб вместимостью 100 мл вносят 2; 4; 8; 12; 20 мл рабочего раствора сульфата натрия, что соответствует 20; 40; 80; 120, 200 мкг SO_4^{2-}. В каждую колбу приливают по 20 мл раствора электролита и соответственно 38, 36, 32, 28, 20 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем приливают 15 мл раствора хлорида бария, перемешивают,

доводят объем раствора до метки и снова тщательно перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения. Используют кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм и синий светофильтр. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 100 мл без сульфата натрия. По результатам измерения строят градуировочный график в координатах "оптическая плотность — концентрация сульфат-ионов в растворе".

Определение содержания SO_4^{2-} в растворе. Пробу анализируемого раствора, помещенную в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора отбирают три аликвотные части по 10 мл в мерные колбы и готовят, как указано выше, суспензии, и измеряют их оптическую плотность. По среднему значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию ионов SO_4^{2-} в исследуемом растворе, учитывая факторы пересчета.

Работа 2. *Определение хлоридов в растворе*

В работе используют реакцию образования тонкодисперсной системы малорастворимого в азотнокислых растворах хлорида серебра ($ПР = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$). Для обеспечения избирательности определения реакцию проводят при pH = 1. Комплексообразователи препятствуют образованию осадка AgCl и потому мешают определению.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М и др.

Раствор хлорида калия, содержащий Cl^- 0,1 мг/мл.

Рабочий раствор хлорида калия, содержащий Cl^- 0,01 мг/мл; готовят разбавлением исходного раствора KCl.

Азотная кислота, 25%-ный раствор.

Раствор нитрата серебра, 0,1 М.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В пять мерных колб вместимостью 100 мл вносят 2; 5; 10; 15; 20 мл рабочего раствора хлорида калия, что соответствует 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 мг хлорид-иона. В каждую колбу приливают по 2 мл раствора HNO_3 и дистиллированную воду до объема 80 мл. Затем вводят по 1 мл раствора нитрата серебра, перемешивают, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения; измерения начинают с раствора с наименьшей концентрацией Cl^-. Используют кюветы с толщиной поглощающего слоя

50 мм и синий светофильтр. Строят градуировочный график в координатах "оптическая плотность — концентрация хлорид-ионов в растворе".

Определение содержания Cl^- в растворе. Из пробы анализируемого раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл готовят, как указано выше, суспензию и трижды измеряют ее оптическую плотность. По средним значениям оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию Cl^- в исследуемом растворе.

Работа 3. *Определение сульфатов турбидиметрическим кинетическим методом*

Метод основан на том, что между концентрацией сульфатов в сильнокислом растворе и временем, через которое достигается заданная оптическая плотность суспензии малорастворимого сульфата бария, существует пропорциональная зависимость, т. е. зависимость между концентрацией сульфат-ионов и скоростью их образования.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М с синим светофильтром.

Секундомер.

Хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 30%-ный раствор в 0,1 *М* HCl. Хлороводородная кислота плотностью 1,19 г/см^3.

Раствор сульфата натрия Na_2SO_4, 0,1 М, готовят из фиксанала, 1 мл содержит 4,8 мг SO_4^{2-}.

Рабочий раствор сульфата натрия, содержащий SO_4^{2-} 0,48 мг/мл, готовят разбавлением исходного раствора Na_2SO_4 в 10 раз.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят 6; 8; 10; 12; 14; 15 мл рабочего раствора Na_2SO_4, что соответствует 2,9; 3,8; 4,8; 5,8; 6,7; 7,2 мг SO_4^{2-}, добавляют по 50 мл 4 М HCl, доводят объем растворов до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В правый световой пучок фотоэлектроколориметра помещают кювету с раствором, налитым точно до риски, в левый — кювету с дистиллированной водой. С помощью оптического клина устанавливают оптическое равновесие при $D = 0{,}0$ на правом барабане, затем переводят значение оптической плотности на $D = 0{,}3$ и в правую кювету из пипетки добавляют 3 мл раствора хлорида бария. Одновременно включают секундомер. Когда стрелка гальванометра достигнет нулевого положения, секундомер выключают и записывают время протекания реакции τ в секундах. По полученным

данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию ионов SO_4^{2-} в мг, по оси ординат — соответствующее значение скорости образования сульфата бария в $0{,}3/\tau$ ($с^{-1}$).

Определение содержания SO_4^{2-} в растворе. Пробу анализируемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 50 мл 4 М HCl, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Далее действуют так же, как описано при построении градуировочного графика. Количество SO_4^{2-}-ионов в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

Вопросы и задачи

1. Пропускание поглощающего раствора аналитической формы при 550 нм равно 0,72. Рассчитайте поглощение этого раствора.

2. Пропускание раствора красителя при 450 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 5$ см равно 15,2%. Рассчитайте поглощение раствора в кюветах с $l = 1$ см и $l = 5$ см.

3. Поглощение окрашенного раствора комплекса железа состава 1:1, содержащего 5 мкг/мл Fe(III), равно 0,35 при 505 нм и $l = 1$ см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса.

4. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса меди при 640 нм равен 100. Рассчитайте поглощение раствора комплекса, содержащего 5 мг/мл связанной в комплекс меди.

5. Назовите типы электронных переходов, ответственных за окраску окрашенных соединений и комплексов металлов с органическими реагентами.

6. Пользуясь рис. 3.28, объясните появление полос поглощения в спектрах, отвечающих отдельным электронным переходам.

7. Какой вид имеет градуировочный график в методе дифференциальной фотометрии?

8. В чем состоят преимущества спектрофотометрического метода анализа перед фотометрическим?

9. Почему в флуориметрическом методе анализа возможно достижение меньших пределов обнаружения и определения по сравнению с фотометрическим?

10. В чем принципиальное отличие фототурбидиметрического метода анализа от фотонефелометрического?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пешкова В. М., Громова М. И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
2. *Булатов М. И., Калинкин И. П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Изд. 5. Л.: Химия, 1986. 432 с.
3. *Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В.* Аналитическая химия. Кн. 1. М.: Химия, 1990. 480 с.
4. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
5. *Мальцев А. А.* Молекулярная спектроскопия. М.: Изд. МГУ, 1980. 250 с.
6. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 344 с.
7. *Головина А. П., Левшин Л. В.* Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 248 с.
8. *Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979, 240 с.
9. *Казицина Л. А. и др.* Задачи по спектрохимической идентификации органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1995. кн. 1. 159 с.; кн. 2. 128 с.
10. *Кварацхели Ю. К., Демин Ю. В., Дедков Ю. М.* Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. М.: Фирма МКЛ, 1995.

ГЛАВА 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электролитов и электродов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз металл (электрод) — раствор может протекать электрохимическая реакция (электродный процесс) между компонентами этих фаз, в результате которой ионы переходят из одной фазы в другую, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. В отсутствие электрического тока ($I = 0$) в замкнутой гальванической цепи на межфазной границе устанавливается равновесие. Электродный потенциал достигает равновесного значения. Если равновесие не достигается, то в результате электродного процесса между электродом и приэлектродным слоем через ячейку проходит электрический ток ($I \neq 0$).

В состав электролитической ячейки входят два или три электрода, один из которых – индикаторный или рабочий, второй — электрод сравнения и третий — вспомогательный. Принято считать, что электрод, действующий как датчик, реагируя на фактор возбуждения и на состав раствора (при этом не оказывая влияния на состав раствора за время измерения), является *индикаторным*. Если под действием тока, протекающего через ячейку, происходит значительное изменение состава раствора, то электрод называется *рабочим*. *Электрод сравнения* служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Используемый в трехэлектродной ячейке *вспомогательный электрод* (*противоэлектрод*) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

В электрохимических методах анализа в качестве аналитических сигналов могут быть выбраны параметры, величина которых связана с содержанием определяемого компонента (его концентрацией) или со специфическими свойствами электролитической ячейки: потенциал электрода, электрический ток, электропроводность, количество электричества и др. Электрохимические параметры взаимосвязаны, поэтому в зависимости от выбранных условий одни параметры задаются, а за изменением других наблюда-

ют в ходе анализа. Возможности комбинаций параметров и условий объясняют разнообразие электрохимических методов анализа.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

1) методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия низко- и высокочастотная);

2) методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела фаз не протекает и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);

3) методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обусловливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

В результате электродной реакции в объеме раствора может происходить полное исчерпание вещества, принимающего в ней участие, или только обеднение приэлектродного слоя, при этом объемная концентрация этого вещества практически не изменяется. Электрохимические методы, в результате которых не происходит уменьшение концентрации определяемого вещества в объеме раствора, могут быть использованы для электрохимической индикации конечной точки титрования в титриметрии.

Широкий круг химических задач, решаемых с помощью ЭХМА, делает их конкурентоспособными по отношению к другим инструментальным методам, а в ряде случаев единственно возможными. Арсенал ЭХМА (при условии, что ими в достаточной степени владеет химик) позволяет решить практически любую задачу химико-аналитического контроля: они пригодны для анализа неорганических и органических объектов. Методы характеризуются высокой чувствительностью (полярография, кулонометрия), широким интервалом определяемых концентраций ($1—10^{-9}$ моль/л), избирательностью и экспрессностью (ионометрия, электрогравиметрия), относительной простотой выполнения и невысокой стоимостью аппаратуры (кондуктометрия, потенциометрия), возможностью концентрирования в рамках самого метода (инверсионная вольтамперометрия) или в сочетании с другими методами (например с хроматографией, экстракцией), легкостью автоматизации всего аналитического цикла.

В данной главе описаны теоретические основы, аналитические возможности и области применения некоторых электрохимических методов анализа, знание которых позволяет в конкретной ситуации правильно выбрать необходимый метод в зависимости от поставленной задачи и имеющегося оборудования, критически

оценить полученные результаты. Рекомендуемые для выполнения лабораторные работы демонстрируют и подчеркивают возможности методов при анализе конкретных объектов или имитирующих их систем.

4.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора и относится к группе электрохимических методов, в которых аналитический сигнал формируется в межэлектродном пространстве и, следовательно, является функцией концентрации заряженных частиц в объеме раствора. Кондуктометрия позволяет исследовать состав и устойчивость комплексных соединений и ионных ассоциатов, кислотно-основные свойства протолитов, кинетику химических процессов, служит методом аналитического контроля растворов электролитов. По способу выполнения кондуктометрических измерений, реализуемых в аналитической практике, данный метод анализа может быть прямым или косвенным — в варианте кондуктометрического титрования, получившего гораздо более широкое применение по сравнению с прямым методом.

4.1.1. Общая характеристика метода

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между электропроводностью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость (электропроводность) является результатом диссоциации молекул растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемые релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока (обратная величина — электропроводность).

Электропроводность раствора определяется в основном количеством и скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от природы растворителя и температуры.

Различают удельную æ и эквивалентную λ электропроводности раствора. *Удельная электропроводность* ($См^{-1}$, или $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) — это электропроводность 1 $см^3$ раствора, находящегося между электродами площадью 1 $см^2$ каждый, расстояние между которыми равно 1 см. Эта величина определяется формулой:

$$æ = \alpha C F (z_+ u_+ + z_- u_-) \qquad (4.1)$$

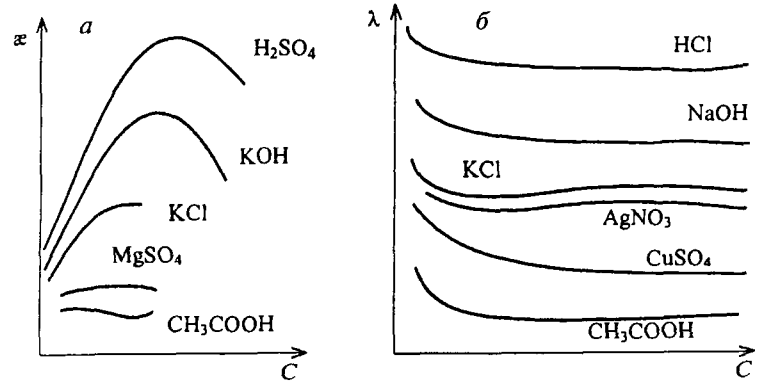


Рис. 4.1. Зависимость удельной (*а*) и эквивалентной (*б*) электропроводности некоторых электролитов от концентрации

где α — степень диссоциации электролита; C — концентрация электролита, моль-экв/см^3; F — число Фарадея; u_+, u_-, z_+, z_- — скорость движения (м/с) и заряд катионов и анионов соответственно при напряженности электрического поля 1 В/см.

Эквивалентная электропроводность (См · см^2 · моль-экв$^{-1}$) — это электропроводность раствора, содержащего 1 моль-эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см. Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой соотношением:

$$\lambda = (1000/C)æ \qquad (4.2)$$

В кондуктометрическом методе анализа аналитическим сигналом является электропроводность раствора λ, учитывающая вклад всех присутствующих в растворе ионов:

$$\lambda = \Sigma C_i \lambda_i z_i \qquad (4.3)$$

Зависимость электропроводности раствора электролита от концентрации представлена на рис. 4.1. По мере увеличения концентрации растворенного электролита увеличивается количество ионов-переносчиков заряда, т. е. растет удельная электропроводность æ. После достижения определенного максимального значения удельная электропроводность начинает уменьшаться, поскольку для сильных электролитов усиливаются релаксационный и электрофоретический эффекты, а для слабых электролитов уменьшается степень их диссоциации.

Эквивалентная электропроводность раствора λ с ростом концентрации уменьшается, для разбавленного сильного 1-1-валентного электролита она может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \lambda_\infty - (A + B\lambda_\infty)\sqrt{C} \qquad (4.4)$$

где λ_∞ — электропроводность бесконечно разбавленного раствора; A и B — параметры, зависящие от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя.

Электропроводность бесконечно разбавленного раствора λ_∞ определяется подвижностью ионов $\lambda_{\infty+}$ и $\lambda_{\infty-}$ в отсутствие тормозящих эффектов:

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \tag{4.5}$$

Электропроводность λ, являясь величиной аддитивной, не дает информации о качественном составе раствора, в то время как λ_∞ определяется природой иона и механизмом его движения в электрическом поле. Для большинства катионов и анионов эта величина имеет значения от 30 до 80 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль\text{-}экв^{-1}$ (при 25 °С) и аномально большое для ионов H_3O^+ (349,8) и OH^- (198,0), что связано с так называемым эстафетным механизмом их перемещения в водных растворах.

С повышением температуры электропроводность растворов — удельная и эквивалентная — увеличивается, поскольку возрастает скорость теплового движения ионов и, соответственно, понижается вязкость раствора. Эта зависимость второго порядка, но уравнение, выражающее эту зависимость, может быть упрощено и имеет вид:

$$\lambda_t = \lambda_{t_0}[1 + \alpha(t - t_0)] \tag{4.6}$$

где λ_t и λ_{t_0} — значения эквивалентной электропроводности при температуре t и при $t = 0$, соответственно; α — температурный коэффициент, зависящий от природы ионов и растворителя.

Для многих неорганических ионов в водных растворах значение α изменяется в пределах 0,015—0,025, следовательно, при повышении температуры на 1 °С электропроводность увеличивается на 1,5—2,5%. Поэтому при измерении электропроводности электрохимическую ячейку следует термостатировать.

Основными свойствами растворителя, влияющими на электропроводность раствора, являются вязкость и диэлектрическая проницаемость. Для одного и того же электролита в любых растворителях, в которых радиус ионов за счет сольватации существенно не изменяется, соблюдается зависимость:

$$\lambda_\infty \eta = \text{const} \tag{4.7}$$

где η — вязкость растворителя, спз.

Чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, от которой зависит степень диссоциации электролита, тем больше электропроводность:

$$\lambda_\infty \eta = A e^{-B/\varepsilon} \tag{4.8}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость растворителя; B — эмпирический коэффициент.

Как указано выше, анализ, основанный на зависимости электропроводности от концентрации электролита, может быть реализован в методе прямой кондуктометрии и в варианте кондуктометрического титрования. Прямую кондуктометрию применяют для определения концентрации сравнительно редко, поскольку регистрируемый аналитический сигнал неизбирателен: электропроводность раствора — величина аддитивная, определяемая наличием всех ионов в растворе, что ограничивает возможности метода и позволяет анализировать только бинарные смеси растворитель — электролит. Тем не менее прямые кондуктометрические измерения успешно используют для оценки чистоты органического растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а также для нахождения таких важных химических величин, как константы диссоциации электролитов, константы устойчивости комплексных соединений, растворимость малорастворимых электролитов.

Электропроводность электролитов можно измерять с высокой точностью только в их разбавленных растворах. В этом случае выполняются требования теории межионного взаимодействия Дебая—Хюккеля—Онзагера и наблюдается линейная зависимость $\lambda - \sqrt{C}$ для 1-1-валентного электролита (в то время как зависимость $\lambda - C$ — не линейна, см. рис. 4.1). Отклонение от линейной зависимости $\lambda - \sqrt{C}$ свидетельствует об образовании ассоциатов, ионных пар. На практике линейная зависимость реализуется только для растворов электролитов в отсутствие примесей ионного характера. В силу этих причин предпочтение отдается методу кондуктометрического титрования, а не прямой кондуктометрии.

Большее распространение в аналитической практике получил метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. Для кондуктометрического титрования могут быть использованы химические реакции всех типов: кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование, осаждение, окисление-восстановление. Так как электропроводность является функцией концентрации, то она должна изменяться в ходе титрования: по мере прибавления титранта следят за изменением удельной электропроводности или сопротивления раствора. Кривая кондуктометрического титрования является графическим изображением полученных результатов и может быть использована для определения точки эквивалентности, если имеет излом, соответствующий этой точке. Кривые кондуктометрического титрования могут быть разнообразной формы, причем не всегда выполняется линейная зависимость электропроводности от объема титранта.

При титровании необходимо учитывать следующие основные условия: а) поскольку электропроводность зависит от температуры, в ходе титрования температура в ячейке должна оставаться постоянной; б) концентрация титранта должна быть значительно большей, чем определяемого вещества в растворе, для того чтобы разбавление раствора было незначительным и его можно было не учитывать при расчетах; в) титрант и растворитель следует подбирать таким образом, чтобы подвижности ионов, вступающих в реакцию, и продуктов значительно различались.

Рассмотрим процесс кондуктометрического титрования в общем случае: определяемое вещество AB и титрант CD — сильные электролиты, при титровании образуется малодиссоциированное или малорастворимое вещество AD

$$A^+ + B^- + C^+ + D^- \rightarrow AD + C^+ + B^-$$

При ознакомлении в дальнейшем следует помнить, что электропроводность раствора зависит от его состава, в то время как подвижности ионов являются их индивидуальными характеристиками.

По мере титрования ионы A^+ в растворе постепенно заменяются ионами C^+, т. е. до точки эквивалентности ход кривой титрования будет зависеть от соотношения подвижностей ионов A^+ и C^+. При этом возможны три случая (рис. 4.2).

Все кривые (см. рис. 4.2) после достижения точки эквивалентности показывают рост электропроводности за счет избытка ионов C^+ и D^-. При этом наблюдаемый излом на кривой кондуктометрического титрования с использованием кислотно-основных реакций связан с образованием малодиссоциированного электролита — H_2O. По мере титрования ионы H^+ и OH^-, обладающие аномально большой подвижностью, заменяются менее подвижными ионами. Форма кривой титрования в значительной степени определяется силой кислоты и основания и их концентрациями: наиболее благоприятные условия создаются при титровании сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой.

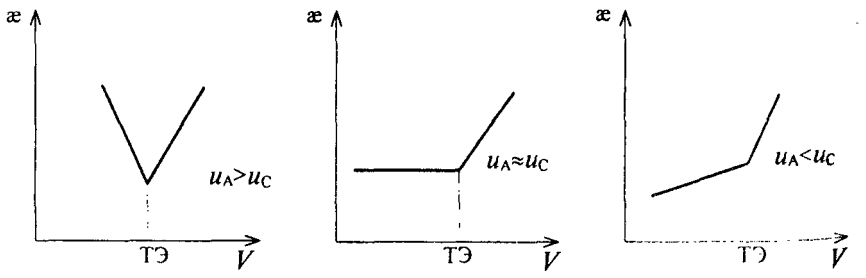


Рис. 4.2. Кривые кондуктометрического титрования.
ТЭ — точка эквивалентности

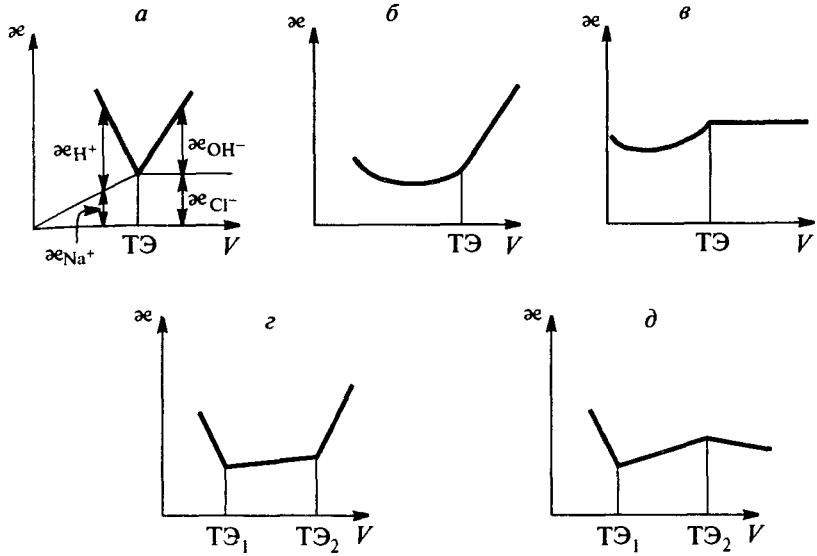


Рис. 4.3. Кривые кондуктометрического кислотно-основного титрования:
а — сильной кислоты сильным основанием; *б* — слабой кислоты сильным основанием; *в* — слабой кислоты слабым основанием; *г* — смеси сильной и слабой кислот сильным основанием; *д* — смеси сильной и слабой кислот слабым основанием

На рис. 4.3 представлены кривые титрования кислот различной силы. При титровании раствора HCl раствором NaOH (рис. 4.3*а*) уменьшение электропроводности до достижения точки эквивалентности связано с уменьшением содержания кислоты и накоплением образующейся соли (ионы Na^+ обладают значительно меньшей подвижностью, чем ионы H^+). В точке эквивалентности электропроводность системы определяется присутствующей солью NaCl, а после точки эквивалентности — солью и избытком NaOH.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 4.3*б*) до точки эквивалентности наблюдается некоторое снижение электропроводности, связанное с уменьшением концентрации кислоты (не такое резкое, как в случае сильной кислоты). По мере накопления соли, обладающей одноименным с кислотой анионом, все в большей мере подавляется диссоциация кислоты: вклад в диссоциацию хорошо диссоциирующей соли преобладает, поэтому электропроводность растет. После достижения точки эквивалентности избыток титранта, являющегося сильным основанием, приводит к резкому возрастанию электропроводности. Как видно из рис. 4.3*б*, кривая титрования в этом случае характеризуется менее резким изломом, чем при титровании сильной кислоты, на-

хождение точки эквивалентности на кривой затруднено. При титровании кислот, константа диссоциации которых меньше 10^{-5}, установить точку эквивалентности практически невозможно.

При титровании слабой кислоты слабым основанием (рис. 4.3*в*) ход кривой до достижения точки эквивалентности аналогичен предыдущему случаю, и далее электропроводность остается практически постоянной, поскольку определяется в основном образующейся солью: вклад избытка титранта — слабого основания незначителен.

Кривые титрования смесей кислот представляют собой совмещенную кривую описанных выше случаев (рис. 4.3*г*, *д*). Дифференцированное титрование смеси сильных и слабых кислот не вызывает затруднений, тогда как для успешного титрования смеси слабых кислот их константы диссоциации должны различаться не менее чем на четыре порядка.

Соли слабых кислот или слабых оснований могут быть оттитрованы способом замещения. Например, смесь CH_3COOH и NH_4Cl можно кондуктометрически титровать раствором NaOH: первой титруется кислота, при этом электропроводность возрастает за счет накопления ее соли, затем NaOH замещает слабое основание NH_4OH в его соли NH_4Cl и электропроводность падает. При добавлении избытка NaOH электропроводность резко возрастает. Два излома на кривой титрования позволяют установить обе точки эквивалентности (рис. 4.3*е*).

Кривые титрования с использованием реакций осаждения и комплексообразования интерпретируются аналогичным образом.

При проведении кондуктометрического титрования для получения резкого излома на кривых титрования необходимо учитывать эффект разбавления, который можно свести к минимуму, титруя большой объем разбавленного раствора в ячейке концентрированным раствором из микробюретки.

Для получения надежных результатов при кондуктометрическом титровании следует иметь в виду, что на аналитический сигнал (удельная электропроводность раствора, изменяющаяся в ходе химической реакции) влияют многие факторы: константы образования (диссоциации) всех участников химической реакции, константы автопротолиза растворителя и его вязкости, подвижность ионов, ионная сила раствора и др. Использование неводных органических растворителей значительно расширяет возможности кондуктометрического метода анализа.

Правильным подбором титранта и растворителя создают благоприятные условия для титрования, при которых получается кривая титрования с резким изломом и погрешность определения конечной точки титрования невелика. Присутствие посторонних электролитов со значительной электропроводностью мешает определению, так как "фоновый" сигнал становится столь значимым,

что не удается зарегистрировать изменение электропроводности в ходе титрования.

Кондуктометрическое титрование обладает рядом достоинств: возможно дифференцированное титрование смесей ряда кислот или оснований, титрование мутных, окрашенных растворов, титрование при образовании гидролизующихся солей. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-4} моль/л, погрешность определений 2%.

4.1.2. Аппаратура

Электропроводность раствора (или его сопротивление) измеряют в электролитической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с вмонтированными электродами. Конструкция ячейки для кондуктометрических измерений должна соответствовать интервалу измеряемых сопротивлений и константа ячейки при этих измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки (A, $см^{-1}$) определяется площадью электродов (S, $см^2$) и расстоянием между ними (L, см): $A = L/S$ и зависит от формы сосуда и объема раствора.

Прямое измерение константы ячейки невозможно. Ее определяют, используя стандартные растворы KCl, для которых известны значения удельной электропроводности при различных температурах. Измерив сопротивление R ячейки, заполненной раствором KCl, и воспользовавшись табличным значением æ, по соотношению $A = æR$ вычисляют константу ячейки A.

Как правило, электроды, изготовленные из листовой платины, жестко закреплены в электролитической ячейке, так что расстояние между ними не изменяется. Расстояние между электродами и их поверхность подбирают в зависимости от сопротивления раствора: чем выше измеряемое сопротивление, тем больше должна быть площадь электродов и меньше расстояние между ними. С учетом этого выбирают ячейку (рис. 4.4).

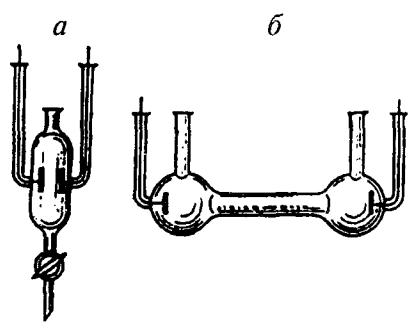


Рис. 4.4. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов, плохо проводящих (*а*) и хорошо проводящих (*б*) электрический ток

Кондуктометрические измерения можно проводить при постоянном и переменном токе с использованием мостовых или компенсационных измерительных схем. Измерения при постоянном токе на практике проводят редко, поскольку точно зафиксировать электропроводность в этих условиях нельзя из-за поляриза-

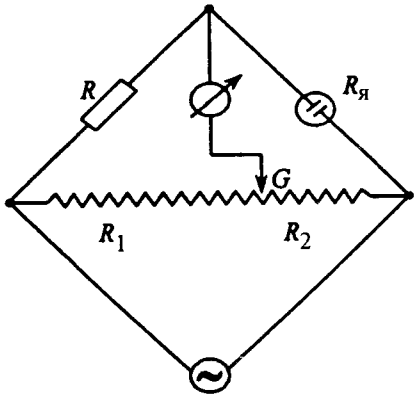


Рис. 4.5. Мостовая электрическая схема для измерения электропроводности растворов

ции электродов. Электропроводность (сопротивление) растворов чаще измеряют с помощью установок и приборов, принципиальная схема которых включает мост Уитстона (рис. 4.5) с источником переменного тока частотой 500—5000 Гц. Детектором тока (нуль-индикатором) служит микроамперметр с выпрямителем или электронно-лучевой осциллограф. В плечи моста вмонтированы следующие сопротивления: $R_я$ — сопротивление ячейки, R — магазин сопротивлений, R_1 и R_2 — переменные сопротивления (плечи проволочного реохорда). Сопротивление R_2 должно быть близким к сопротивлению раствора. С помощью скользящего контакта G подбирают такое соотношение R_1 и R_2, чтобы в диагонали моста ток отсутствовал. Тогда легко рассчитать сопротивление ячейки:

$$R_я = R(R_2/R_1)$$

Однако, поскольку в схему моста входит источник переменного тока, балансировка моста осложнена влиянием индуктивностей и емкостей всей цепи. Емкость электролитической ячейки и цепи приводит к тому, что наряду с активной составляющей сопротивления измеряется реактивная составляющая. Выбирая оптимальные значения частоты и плотности тока, концентрации электролита и используя ячейку специальной конструкции, можно избежать ошибки в определении электропроводности.

Вопросы и задачи

1. Что является аналитическим сигналом в кондуктометрическом методе анализа?

2. Дайте определение понятий "эквивалентная" и "удельная" электропроводность, "эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении", "подвижность" ионов.

3. Какие факторы оказывают влияние на электропроводность раствора и как объяснить это влияние?

4. Объясните характер зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации электролита в растворе.

5. Охарактеризуйте возможности и ограничения использования метода прямых кондуктометрических измерений для аналитических целей.

6. Приведите примеры аналитического применения прямой кондуктометрии.

7. В чем состоит суть кондуктометрического титрования и каковы его возможности?

8. Интерпретируйте форму кривых кондуктометрического титрования.

9. Какие требования предъявляют к химическим реакциям, используемым при кондуктометрическом титровании?

10. Какие типы химических реакций могут быть использованы для кондуктометрического титрования?

11. Приведите примеры использования реакций кислотно-основного взаимодействия для кондуктометрического титрования.

12. Объясните ход кривых титрования протолитов разной силы и их смесей.

13. Объясните ход кривых кондуктометрического титрования раствора HCl раствором: а) NaOH, б) NH_4OH, в) AgCl ($\lambda_{\infty H^+} = 349{,}8$; $\lambda_{\infty OH^-} = 198{,}0$; $\lambda_{\infty Cl^-} = 76{,}3$; $\lambda_{\infty Na^+} = 50{,}1$; $\lambda_{\infty NH_4^+} = 73{,}6$; $\lambda_{\infty Ag^+} = 61{,}9$; $\lambda_{\infty NO_3^-} = 71{,}5$).

14. Возможно ли методом кондуктометрического титрования дифференцированно определить компоненты следующих смесей в растворах:

$$NaOH + NaCl;\ NaOH + CH_3COONa;\quad CH_3COOH + NH_4Cl;\quad CH_3COOH + NaCl?$$

Дайте мотивированный ответ.

15. Оцените возможность кондуктометрического титрования ионов Ni^{2+} раствором комплексона III. Объясните ход кривой титрования в присутствии буферного раствора и в его отсутствие.

16. Оцените возможность определения содержания компонентов электролитов гальванических ванн методом кондуктометрического титрования.

17. Учитывая аддитивный характер электропроводности, графически оцените вклад каждого иона в измеряемый сигнал при кондуктометрическом титровании с использованием реакций осаждения и комплексообразования.

18. Что такое "константа ячейки" и как ее определить?

19. Чем объяснить необходимость строгого фиксирования положения электродов в кондуктометрической ячейке?

20. По какому принципу составлена принципиальная электрическая схема установок для кондуктометрических измерений? Каким образом можно избежать поляризации электродов?

21. Бинарный раствор, содержащий HCl и CH_3COOH, титровали 0,1011 М раствором NaOH, измеряя в ходе титрования удельную электропроводность раствора. На кривой титрования зафиксированы два излома, соответствующие 5,16 и 12,70 мл раствора титранта. Рассчитайте содержание каждой кислоты в анализируемом растворе.

22. Рассчитайте степень и константу диссоциации диметиламина $(CH_3)_2NH$, если удельная электропроводность 0,05 М водного раствора его равна $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; $\lambda_{\infty(CH_3)_2NH_2^+} = 51{,}9$; $\lambda_{\infty OH^-} = 198{,}3$.

23. Обоснуйте возможность дифференцированного кондуктометрического титрования компонентов смеси, содержащей фосфорную кислоту, дигидро- и гидрофосфат аммония. Какой формы должна быть кривая титрования? Как рассчитать содержание каждого компонента?

Практические работы

Работа 1. *Анализ смеси сильной кислоты и соли слабого основания (или сильного основания и соли слабой кислоты)*

При титровании смеси сильной кислоты и соли слабого основания раствором сильного основания возможны следующие равновесия:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$
$$Kt^+ + OH^- \rightleftarrows KtOH$$

При титровании смеси сильного основания и соли слабой кислоты раствором сильной кислоты осуществляются равновесия

$$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$$
$$An^- + H^+ \rightleftarrows HAn$$

(Kt^+ — катион основания, An^- — анион кислоты).

Возможность анализа рассматриваемых смесей зависит от констант кислотности и основности (K_a и K_b соответственно). Из расчета теоретических кривых титрования следует, что в зависимости от значения $(pK_a + pK_b)$ процесс титрования смесей протекает следующим образом: $(pK_a + pK_b) \leqslant 12$ — сначала титруется кислота (основание), затем из соли титрантом вытесняется основание (кислота); $(pK_a + pK_b) \geqslant 16$ — реакция вытеснения слабого основания (кислоты) из соли предшествует реакции взаимодей-

ствия кислоты (основания) с титрантом; ($pK_a + pK_b$) = 12÷16 — обе реакции протекают параллельно, дифференцированное титрование невозможно.

При соблюдении изложенных условий методом кондуктометрического титрования можно с достаточной точностью анализировать большое количество смесей, содержащих кислоты или основания разной силы и соли слабых оснований или кислот. Например, при титровании смеси NaOH и CH_3COONa ($pK_a = 4{,}75$) раствором HCl на кривой титрования регистрируются два излома, первый из которых соответствует титрованию NaOH, второй — титрованию CH_3COONa, поскольку ($pK_a + pK_b$) < 12.

В данной работе предлагается определить содержание борной кислоты ($pK_a = 9{,}24$) и гидрохлорида гидроксиламина ($pK_b = 8{,}3$). Поскольку ($pK_a + pK_b$) ≈ 17, сначала титруется гидроксиламин, затем борная кислота — на кривой титрования четко проявляются два излома.

Приборы и реактивы

Кондуктометр "Импульс", реохордный мост или любая другая кондуктометрическая установка.

Ячейка с платиновыми электродами.

Магнитная мешалка.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь 0,1 М растворов H_3BO_3 и гидрохлорида гидроксиламина.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 10 мл приготовленного раствора в ячейку для титрования, доливают дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов (40—50 мл) и титруют раствором NaOH при непрерывном перемешивании, при этом титрант приливают порциями по 0,5 мл. Регистрируют показания прибора — удельную электропроводность æ или сопротивление R. Строят кривую титрования в координатах "æ(R) — объем титранта, пошедший на титрование V_{NaOH}", предварительно исправив показания прибора с учетом разбавления. По излому на кривой определяют конечную точку титрования и, пользуясь расчетными формулами титриметрического анализа, вычисляют содержание борной кислоты и гидрохлорида гидроксиламина.

Работа 2. *Определение хлоридов и иодидов в их смеси*

При титровании смеси хлоридов и иодидов раствором $AgNO_3$ в кислой и нейтральной средах происходит последовательное осаждение AgI ($ПР_{AgI} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$), затем AgCl ($ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$). Однако, поскольку подвижности ионов Cl^- и I^- близки ($\lambda_{\infty Cl^-} = 76{,}4$; $\lambda_{\infty I^-} = 78{,}8$), на кривой кондуктометрического титрования наблюдается только один излом, соответствующий суммарному содержанию галогенидов. В присутствии водного аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ при титровании образуется менее растворимый осадок AgI, а в избытке титранта — растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$, соответственно на кривой кондуктометрического титрования фиксируется один излом, отвечающий титрованию иодидов. Содержание хлоридов в смеси рассчитывают по разности результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Приборы и реактивы

Кондуктометр "Импульс", реохордный мост или кондуктометрическая установка любого типа.

Ячейка с платиновыми электродами.

Магнитная мешалка.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Универсальная индикаторная бумага.

Раствор $NH_3 \cdot H_2O$ концентрированный.

Стандартный раствор $AgNO_3$, 0,01 М.

Анализируемый раствор: смесь ~0,001 М растворов KCl и KI.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, приливают дистиллированную воду до метки и перемешивают. С помощью пипетки переносят 10 мл этого раствора в ячейку для титрования, приливают примерно 40 мл дистиллированной воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов и при непрерывном перемешивании титруют раствором $AgNO_3$. Регистрируют показания прибора после введения каждой порции титранта.

Строят кривую титрования в координатах "удельная электропроводность (или сопротивление) раствора — объем раствора $AgNO_3$, пошедший на титрование". По излому кривой находят объем $AgNO_3$ (V), соответствующий конечной точке титрования суммы хлоридов и иодидов.

В ячейку для титрования переносят из мерной колбы пипеткой 10 мл анализируемого раствора, приливают 40 мл дистилли-

рованной воды и по каплям добавляют водный раствор аммиака до pH ≈ 9 (контролируют универсальной индикаторной бумагой) и титруют раствором $AgNO_3$ при перемешивании. Регистрируют показания прибора.

Строят кривую титрования, находят объем $AgNO_3$ (V_1), соответствующий конечной точке титрования иодидов. Разность объемов ($V - V_1$) соответствует содержанию хлоридов. По расчетным формулам титриметрического анализа вычисляют содержание хлоридов и иодидов в анализируемом растворе.

Работа 3. *Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в их смеси*

Для определения содержания Ni^{2+} и Ca^{2+} использована реакция комплексообразования. При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, в качестве титранта чаще всего применяют раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, далее сокращенная запись Na_2H_2Y). В зависимости от pH среды при титровании раствором ЭДТА могут образовываться средние и протонированные комплексонаты, а также различные продукты диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты. Несмотря на сложный состав раствора, на кривых титрования в буферном растворе или без него имеется четко выраженный излом.

При титровании раствором ЭДТА солей металлов в растворах, не содержащих буферных смесей, на кривой титрования обнаруживается максимум, соответствующий точке эквивалентности. До точки эквивалентности электропроводность раствора возрастает за счет увеличения концентрации наиболее подвижных ионов H^+ в соответствии с реакцией, происходящей, например, при pH = 5:

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows MY^{(4-n)-} + 2H^+$$

После точки эквивалентности электропроводность раствора уменьшается в результате связывания H^+ избытком титранта в малодиссоциированную кислоту

$$H^+ + H_2Y^{2-} \rightleftarrows H_3Y^-$$
$$H^+ + H_3Y^- \rightleftarrows H_4Y$$

Кондуктометрическое титрование растворов с использованием ЭДТА можно проводить в отсутствие буферного раствора, если образуется средний комплексонат высокой устойчивости $\lg\beta_{MY^{(4-n)-}} \geqslant 16{,}4$.

При титровании с использованием буферных растворов оптимальное значение pH среды определяется устойчивостью комплексного соединения и это значение, как правило, тем ниже,

чем более устойчив комплексонат (чем больше степень окисления металла, образующего его). Для прогнозирования возможности кондуктометрического титрования катионов металлов (например, при содержании $5 \cdot 10^{-3}$ М) раствором ЭДТА рекомендуется использовать следующие данные (β — константа устойчивости комплекса состава $MY^{(4-n)-}$:

pH	1—3	3—4	4	4—5	8—10
lgβ	20	18—19	16—16,5	14—15	7—11

При титровании смесей катионов первый компонент, образующий более устойчивый комплекс, обычно титруют без добавления буферного раствора (в отсутствие буферных смесей наблюдается более четкий излом на кривой титрования), а второй компонент титруют после добавления буферного раствора.

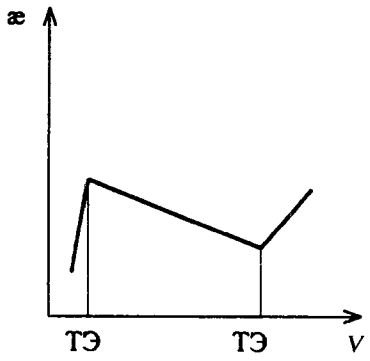


Рис. 4.6. Кривая кондуктометрического титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} раствором ЭДТА

С помощью такого приема удается раздельно определить содержание ионов Ni^{2+} и Ca^{2+}: при титровании раствором ЭДТА в слабокислой среде в отсутствие буферного раствора титруют никель ($lg\beta_{NiY} = 18{,}62$; $lg\beta_{CaY} = 10{,}70$), затем вводят аммиачный буферный раствор, поддерживающий pH = 9, и титруют ионы кальция (комплексонат никеля не разрушается в присутствии аммиака, так как $lg\beta_{Ni(NH_3)_4^{2+}} = 7{,}5$). Кривая титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} представлена на рис. 4.6.

Приборы и реактивы

Кондуктометрическая установка любого типа.
Ячейка с платиновыми электродами.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Аммиачный буферный раствор, 1 М по NH_4Cl и $NH_3 \cdot H_2O$.
Стандартный раствор ЭДТА, 0,05 М.
Анализируемый раствор: смесь ~0,05 М растворов $NiCl_2$ и $CaCl_2$.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, приливают дистиллированную воду до метки и перемешивают. С помощью пипетки переносят 10 мл полученного раствора в ячейку для титрования, прибавляют примерно 40 мл дистиллированной воды и титруют раствором ЭДТА при перемешивании. Показания прибора регистрируют после каждого прибавления 0,5 мл титранта. После достижения максимального значения электропроводности в ячейку добавляют 20 мл аммиачного буферного раствора и продолжают титровать. Полученные значения аналитического сигнала пересчитывают с учетом разбавления (объем раствора существенно изменяется после добавления буферного раствора) и строят кривую титрования в координатах "æ(R) — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование". Первый излом на кривой соответствует оттитровыванию ионов никеля, второй — кальция. Пользуясь расчетными формулами титриметрического анализа, вычисляют содержание никеля и кальция в исходном растворе.

Работа 4. *Анализ аммонийных удобрений**

Основными компонентами минерального удобрения аммофоса являются однозамещенный и двузамещенный фосфаты аммония $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Дифференцированное определение этих солей основано на различном характере изменения электропроводности раствора при титровании щелочью. На первом этапе титрования происходит связывание дигидрофосфат-ионов с образованием гидрофосфат-ионов ($\lambda_{\infty H_2PO_4^-} = 36{,}0$; $\lambda_{\infty HPO_4^{2-}} = 57{,}0$):

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-}$$

и электропроводность раствора возрастает. Далее по мере титрования электропроводность раствора снижается за счет уменьшения концентрации NH_4^+-ионов ($\lambda_{\infty NH_4^+} = 73{,}6$), в раствор поступает эквивалентное им количество ионов Na^+ ($\lambda_{\infty Na^+} = 50{,}1$):

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

После того, как будут полностью оттитрованы NH_4^+-ионы, электропроводность резко возрастает за счет избытка NaOH ($\lambda_{\infty OH^-} = 198{,}3$). Таким образом, на кривой титрования наблюдается два излома. Объем титранта, пошедший на титрование до момента достижения первого излома (V'_{NaOH}) позволяет рассчитать содержание $NH_4H_2PO_4$ в анализируемом образце; объем тит-

* Методика разработана И. Н. Семеновой (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

ранта, затраченного на последующее титрование суммарного количества ионов в растворе (V''_{NaOH}), определяется по второму излому на кривой. Для расчета содержания $(NH_4)_2HPO_4$ используют объем $V''_{NaOH} - V'_{NaOH}$.

Приборы и реактивы

Кондуктометрическая установка любого типа.
Ячейка с платиновыми электродами.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.
Анализируемый раствор: смесь ~0,1 М растворов $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, приливают дистиллированную воду до метки и перемешивают. С помощью пипетки переносят 10 мл приготовленного раствора в ячейку для титрования, приливают дистиллированную воду до объема 40—50 мл (рабочая часть электродов должна быть погружена в раствор). При непрерывном перемешивании титруют стандартным раствором NaOH, прибавляя его порциями по 0,5 мл. Показания прибора регистрируют после каждой введенной порции титранта. Строят кривую титрования в координатах "æ(R) — объем раствора NaOH, пошедший на титрование". По изломам на кривой определяют точку эквивалентности и соответствующие значения V''_{NaOH} и V'_{NaOH}. Содержание компонентов смеси вычисляют по расчетным формулам титриметрического анализа.

4.2. Высокочастотное титрование

Высокочастотное титрование — вариант бесконтактного кондуктометрического титрования, в котором анализируемый раствор подвергают действию высокочастотного электрического поля (частота порядка нескольких мегагерц). Этот метод открывает дополнительные аналитические возможности.

4.2.1. Общая характеристика метода

При повышении частоты внешнего электрического поля электропроводность раствора электролита увеличивается (эффект Дебая—Фалькенхагена), поскольку уменьшается амплитуда колебания ионов в поле переменного тока, период колебания ионов становится соизмерим со временем релаксации ионной атмосферы (примерно 10^{-6} с для разбавленных растворов), тормозящий релаксационный эффект снимается. В высокочастотном поле моле-

кула деформируется и поляризуется (*деформационная поляризация*) и начинает определенным образом перемещаться (*ориентационная поляризация*). В результате таких поляризационных эффектов возникают кратковременные токи, изменяющие электропроводность, диэлектрические свойства и магнитную проницаемость растворов. Измеряемая в этих условиях полная электропроводность высокочастотной кондуктометрической ячейки складывается из активной составляющей $\lambda_{акт}$ — истинной проводимости раствора — и реактивной составляющей $\lambda_{реакт}$ — мнимой электропроводности, зависящей от частоты и типа ячейки:

$$\lambda = \lambda_{акт} + \sqrt{-1}\,\lambda_{реакт} \qquad (4.9)$$

Функциональная зависимость этих электрохимических параметров от состава раствора сложна и не может быть использована для прямого высокочастотного анализа.

Широкое распространение получил метод высокочастотного титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Кривая титрования в зависимости от частоты налагаемого электрического поля и концентрации раствора может быть различной формы (рис. 4.7).

На форму кривой высокочастотного титрования оказывают влияние многие факторы, характер их влияния следует предварительно выяснить, варьируя частоту переменного тока, концентрацию анализируемого раствора и титранта, тип ячейки. Точка эквивалентности на кривой титрования должна находиться на изломе кривой, соответствующем пересечению прямолинейных участков.

Высокочастотное титрование, так же как низкочастотное кондуктометрическое титрование, непригодно для анализа многих органических соединений, растворимых в органических раство-

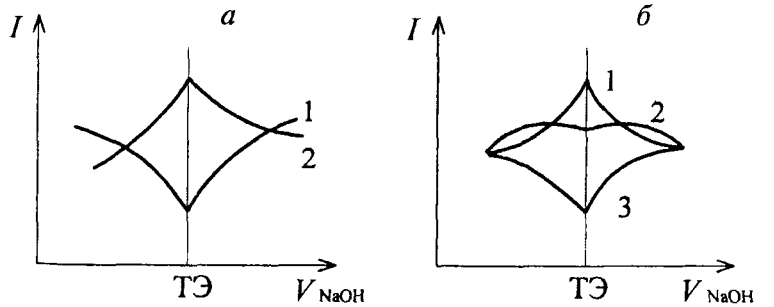


Рис. 4.7. Зависимость формы кривой высокочастотного титрования раствора HCl раствором NaOH от концентрации (*а*) и частоты тока (*б*):
а) 1 — C(HCl) = 0,02 М, C(NaOH) = 0,2 М; 2 — C(HCl) = 0,002 М, C(NaOH) = 0,02 М; *б*) 1 — 5 мГц, 2 — 10 мГц, 3 — 20 мГц

рителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Анализ растворов с низкими проводящими свойствами проводят методом диэлкометрического титрования, основанном на зависимости емкости ячейки от диэлектрической проницаемости раствора. В ходе титрования в зависимости от состава раствора изменяется его диэлектрическая проницаемость и поляризация, которая, являясь аддитивной величиной, характеризует степень полярности химической связи всех компонентов раствора.

Метод высокочастотного титрования, так же как метод низкочастотной кондуктометрии, неизбирателен, нижний предел определения 10^{-3} М при погрешности 2%. Основное достоинство метода — возможность анализировать агрессивные растворы, пасты, эмульсии. Поскольку метод бесконтактный, при титровании исключены поляризация электродов, не контактирующих с анализируемым раствором, и их химическое взаимодействие с компонентами раствора.

4.2.2. Аппаратура

Высокочастотное титрование проводят в электролитических ячейках, в которых исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость. Поэтому можно применять электроды, изготовленные из любого металла.

Бесконтактные электролитические ячейки, используемые для высокочастотного титрования, могут быть двух типов (рис. 4.8). В емкостной С-ячейке кольцевые, прямоугольные или круглые электроды контактируют со стенками стеклянного сосуда, заполняемого анализируемым раствором. Электроды и слой электролита, расположенный симметрично электродам, составляют обкладки конденсатора, стенки стакана служат диэлектриком. В индуктивной L-ячейке сосуд из диэлектрика, заполняемый электролитом, помещен в магнитное поле катушки индуктивности. В проводящем анализируемом растворе, не обладающем магнетизмом, будут наводиться токи.

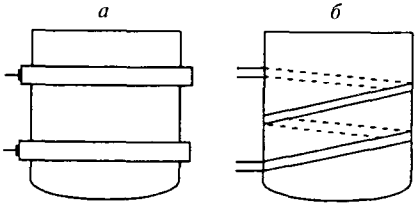


Рис. 4.8. Емкостная (*а*) и индуктивная (*б*) ячейки для высокочастотного титрования

В зависимости от типа ячейки реактивная составляющая электропроводности при работе в высокочастотном режиме является функцией емкости C или индуктивности L:

$$\lambda^{(C)}_{\text{реакт}} = \omega C$$

$$\lambda^{(L)}_{\text{реакт}} = (1/\omega)L \qquad (4.10)$$

где ω — частота электрического поля.

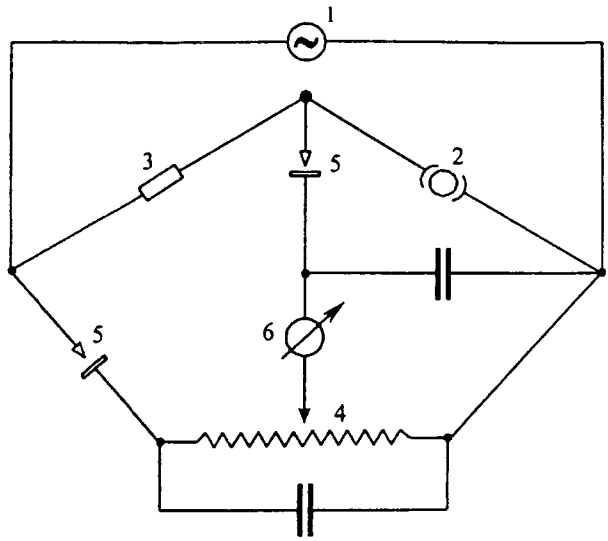


Рис. 4.9. Схема установки для высокочастотного титрования:
1 — генератор высокой частоты; 2 — ячейка; 3 — постоянное сопротивление; 4 — измерительный мост; 5 — выпрямительные диоды; 6 — микроамперметр

Емкостные ячейки применяют для анализа растворов с низкой электропроводностью, индуктивные — с высокой. Для высокочастотных измерений используют схемы, включающие в качестве источника тока высокочастотные ламповые генераторы (частота тока 0,1—40 МГц в зависимости от типа схемы). Измеряемым сигналом может служить электропроводность (или сопротивление) всей цепи либо связанный с ними параметр, например электрический ток. В качестве регистрирующего устройства используют микроамперметры или калиброванные конденсаторы. Схема установки для высокочастотного титрования изображена на рис. 4.9.

Вопросы и задачи

1. Каковы теоретические основы метода высокочастотной кондуктометрии?
2. Чем объяснить, что для аналитической цели используется только вариант высокочастотного титрования, а не прямой метод высокочастотного анализа?
3. Чем отличается природа аналитического сигнала при титровании в поле низкой и высокой частоты?
4. В чем состоит суть диэлкометрического титрования?
5. Для анализа каких объектов следует применять методы титрования в низкочастотном режиме, высокочастотном режиме, диэлкометрическое титрование?
6. Укажите достоинства и недостатки метода высокочастотного титрования.

7. Какие типы химических реакций используют при высокочастотном титровании?

8. Какие факторы влияют на форму кривых высокочастотного титрования?

9. Какие типы ячеек используют для высокочастотного титрования? Каков принцип их работы?

10. Как объяснить, что высокочастотное титрование проводят бесконтактным способом?

11. Почему принципиальная электрическая схема высокочастотных титраторов мостовая?

12. На кривой высокочастотного титрования фосфорной кислоты 0,01123 М раствором NaOH имеется два излома: первый соответствует 1,5 мл добавленного титранта, второй — 3,0 мл. Рассчитайте содержание фосфорной кислоты в анализируемом растворе.

13. Пробу 10 мл сточной воды, содержащей HCl и C_6H_5OH, титровали 0,1000 М стандартным раствором NaOH. Излом на кривой высокочастотного титрования соответствует 2,1 мл добавленного титранта. Затем к 10 мл анализируемой воды добавили 10 мл 0,1000 М раствора NaOH и после этого титровали 0,1256 М раствором HCl. На кривой высокочастотного титрования получили два излома, соответствующие 3,0 и 5,8 мл добавленного титранта. Рассчитайте содержание каждой кислоты в 1 мл анализируемой сточной воды.

Практические работы

Работа 1. *Определение хлороводородной кислоты и фенола*

Содержание хлороводородной кислоты определяют высокочастотным титрованием раствором NaOH. Кривая титрования имеет резкий излом, соответствующий положению точки эквивалентности. Оттитровать фенол в анализируемом растворе нельзя, поскольку он является очень слабой кислотой ($K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$). Его содержание определяют способом обратного титрования: к анализируемому раствору добавляют избыток раствора NaOH, затем остаток последнего титруют раствором HCl. При этом последовательно протекают реакции:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + HCl = NaCl + C_6H_5OH$$

В этом случае кривая титрования имеет два четких излома, первый из которых соответствует связыванию остатка NaOH, второй — оттитровыванию фенолята.

Приборы и реактивы

Высокочастотный титратор.

Магнитная мешалка.

Мерная колба вместимостью 50 мл.

Пипетки вместимостью 5 и 1 мл, снабженные резиновыми грушами.

Бюретки вместимостью 10 мл.

Стакан для титрования вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор HCl, 0,1 М.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Раствор NaOH, ≈ 1,0 М.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В ячейку (стакан) для титрования переносят пипеткой 5 мл приготовленного раствора, приливают дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора был на 3—5 мм выше верхнего электрода, и при непрерывном перемешивании титруют раствором NaOH, приливая его порциями по 0,2 мл. Регистрируют показания прибора после каждого введения порции титранта. Строят кривую титрования в координатах "показания прибора — объем раствора NaOH, пошедший на титрование". По излому на кривой определяют положение точки эквивалентности и, пользуясь расчетными формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание HCl.

В ячейку (стакан) для титрования из мерной колбы пипеткой переносят 5 мл анализируемого раствора, приливают 1 мл раствора NaOH, дистиллированную воду на 3—5 мл выше верхнего электрода и при непрерывном перемешивании титруют раствором HCl, регистрируя показания прибора после каждого прибавления 0,2 мл титранта. Строят кривую титрования и рассчитывают содержание фенола.

Работа 2. *Определение фенольных гидроксильных групп в феноло-формальдегидных олигомерах**

Относительное (процентное) содержание фенольных гидроксильных групп в феноло-формальдегидных олигомерах может быть определено методом высокочастотного титрования косвенным способом, аналогично определению содержания фенола, описанному в работе 1. К анализируемому раствору добавляют избыток NaOH, при этом происходит реакция:

$$R(OH)_n + n\,NaOH \rightarrow R(ONa)_n + n\,H_2O$$

* Методика определения разработана Е. Г. Власовой и Л. Н. Медведевой (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Затем остаток непрореагировавшего NaOH и продукт записанной выше реакции титруют стандартным раствором HCl:

$$R(ONa)_n + nHCl \rightarrow R(OH)_n + nNaCl$$

Приборы и реактивы

Высокочастотный титратор с микроячейкой.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 25 мл.
Пипетка вместимостью 5 мл.
Градуированная пипетка вместимостью 1 мл.
Бюретка вместимостью 10 мл.
Стакан для титрования вместимостью 20 мл, диаметром 2 см.
Ступка с пестиком.
Ацетон.
Стандартный раствор HCl, 0,1 М.
Раствор NaOH, 1,0 М.

Выполнение работы

Тщательно измельченную в ступке навеску феноло-формальдегидной смолы взвешивают на аналитических весах (примерно 0,1 г), количественно переносят в мерную колбу, растворяют в ацетоне и доводят объем раствора до метки ацетоном. Тщательно перемешивают.

С помощью пипетки переносят 5 мл приготовленного ацетонового раствора в стакан для титрования, добавляют дистиллированную воду (до уровня верхнего электрода), добавляют 1 мл 1,0 М раствора NaOH и титруют раствором HCl, приливая его порциями по 0,1 мл. Регистрируют показания прибора после каждого введения титранта. Строят кривую титрования, по которой определяют объем титранта, эквивалентный содержанию гидроксильных групп в объеме аликвотной части раствора. Рассчитывают процентное содержание фенольных гидроксильных групп в феноло-формальдегидном олигомере.

***Работа 3.** Определение содержания ионов Fe^{3+}*

Ионы Fe^{3+} образуют устойчивые комплексные соединения с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА (Na_2H_2Y) при pH = 2—3 ($\lg\beta_{FeY^-} = 14{,}33$) и могут быть определены методом высокочастотного титрования. При этом происходят следующие реакции:

$$Fe^{3+} + H^3Y^- \rightleftarrows FeY^- + 3H^+$$
$$H^+ + H_3Y^- \rightleftarrows H_4Y \quad (K_{a_1} = 10^{-2})$$

На кривой титрования наблюдается два излома: первый соответствует количественному связыванию ионов Fe^{3+} комплексоном, второй указывает на завершение кислотно-основного взаимодействия.

Приборы и реактивы

Высокочастотный титратор.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Пипетка вместимостью 5 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Раствор ЭДТА, 0,1 М.
Раствор H_2SO_4, ≈ 1 М.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, прибавляют 20 мл 1 М раствора H_2SO_4, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Переносят с помощью пипетки 5 мл приготовленного раствора в стакан для титрования, доливают дистиллированную воду на 3—5 мм выше верхнего электрода и при перемешивании титруют раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,1 мл. Регистрируют показания прибора после каждого введения титранта. Строят кривую титрования. По первому излому на кривой определяют объем ЭДТА, затраченный на титрование ионов Fe^{3+}. Пользуясь расчетными формулами титриметрического анализа, вычисляют содержание железа.

4.3. Потенциометрия

4.3.1. Общая характеристика метода

В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе, в котором находится электрод. При потенциометрическом анализе измеряют электродвижущую силу (эдс) обратимых гальванических элементов, составленных из электродов, помещаемых в исследуемый раствор. Обычно используют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

Как и в других электрохимических методах анализа, в потенциометрическом методе электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Для измерения потенциала индикатор-

ного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, он называется *электродом сравнения.*

В потенциометрическом методе анализа в основном используют два класса индикаторных электродов:

1) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов; такие электроды называют *электронообменными*;

2) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции ионного обмена и комплексообразования; такие электроды называют *мембранными*, или *ионоселективными.*

Если на электроде устанавливается обратимое равновесие с участием потенциалопределяющих ионов, то независимо от природы электрода на нем возникает потенциал, подчиняющийся уравнению Нернста:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a \qquad (4.11)$$

где E_0 — стандартное значение потенциала; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея; n — заряд потенциалопределяющего иона с учетом знака или число электронов, участвующих в реакции; a — активность потенциалопределяющих ионов (для электронообменных электродов отношение активностей окисленной и восстановленной форм вещества).

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе, — *прямая потенциометрия*, *ионометрия* (с использованием ионоселективных электродов), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода — *потенциометрическое титрование.* При потенциометрическом титровании могут быть использованы химические реакции различных типов, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: кислотно-основное взаимодействие, окисление-восстановление, реакции осаждения и комплексообразования.

Главное достоинство потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа — экспрессность анализа и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить измерения в пробах объемом до десятых долей миллилитра. Метод дает возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, исключая операции фильт-

рации и перегонки. Потенциометрические измерения относятся к группе неразрушающих способов контроля, анализируемый раствор после измерений может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения прямым потенциометрическим методом составляет 2÷10%, а потенциометрическим титрованием 0,1÷0,5%. Интервал определения ионов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от −1 до 14 pH для стеклянных электродов и от 10^0 до 10^{-5} (10^{-7}) моль/л определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

При измерении эдс ячейки, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, наиболее важным является необходимость поддерживания химического равновесия в ячейке, т. е. во время измерений через ячейку не должен протекать электрический ток или он должен быть настолько мал, чтобы не влиять на химическое равновесие в ходе проведения измерений.

В необратимых электрохимических системах потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно и он неустойчив. В этом случае эффективно потенциометрическое титрование с использованием поляризованных электродов — *потенциометрическое титрование под током*. При этом для обеспечения надежной индикации конечной точки титрования используют электрод, поляризованный малым током (10^{-6} А).

Обычно величина тока, протекающего через ячейку, зависит от ряда факторов: это природа электродов и их чувствительность к поляризации, концентрация реагентов, объем раствора и общее электрическое сопротивление ячейки. В ячейках с высокоомными мембранными электродами последний фактор наиболее важен, так как падение потенциала на ячейке при протекании через нее даже очень небольшого тока ведет к значительным погрешностям. Например, при измерении разности потенциалов в 0,1 мВ при сопротивлении ячейки 100 мОм по закону Ома ток должен быть равен 10^{-12} А. Входное сопротивление вольтметра, имеющего предел измерения 1 В и погрешность измерения ±0,1 мВ, должно быть настолько большим, чтобы ток не превышал 10^{-12} А, т. е. входное сопротивление должно быть не менее 10^{13} Ом. Большинство выпускаемых приборов, предназначенных для потенциометрии, имеет высокое входное сопротивление (10^{12}÷10^{13} Ом), что обеспечивает возможность измерения эдс ячеек с сопротивлением 100 мОм и более. Для передачи очень слабых электрических сигналов от ячейки к измерительному прибору необходим кабель с сопротивлением изоляции, на несколько порядков превышающим сопротивление мембранного электрода.

4.3.2. Индикаторные электроды

В потенциометрии используют обратимые электроды, потенциал которых зависит от активности компонентов электродных реакций. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Электронообменные электроды. В потенциометрическом анализе с использованием окислительно-восстановительных реакций в качестве индикаторных электродов часто применяют электроды, изготовленные из инертных металлов, например, из платины, золота. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.

Металлические индикаторные электроды изготавливают в виде плоской пластинки или скрученной проволоки, материалом может служить также металлизированное стекло. Обычно при погружении в раствор такого электрода быстро устанавливается равновесие. Очень важно перед работой очистить поверхность металла; эффективным методом очистки является быстрое погружение электрода в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

К электронообменным электродам помимо электродов из инертных металлов относят водородный и хингидронный электроды.

Ионоселективные электроды — это электрохимические датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других. Такие электроды представляют собой гальванические полуэлементы, состоящие из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора (или твердого контакта в случае полностью твердофазного электрода) и внутреннего электрода сравнения. Другой полуэлемент образован внешним электродом сравнения, погруженным в стандартный электролит. Контакт между двумя полуэлементами обычно поддерживают с помощью солевого мостика, который можно поместить в корпус электрода сравнения.

При потенциометрических измерениях с использованием ионоселективных электродов, измеряют эдс следующей ячейки:



$$E = E_2 + \Delta\varphi_м - E_1 \qquad (4.12)$$

Величины E_1 и E_2 являются табличными величинами или могут быть рассчитаны; $\Delta\varphi_м$ — мембранный потенциал.

Если мембрана, обладающая полупроницаемыми свойствами, разделяет два раствора, то в этом случае можно говорить о двух граничных поверхностях между двумя растворами (1—2) и внутренней частью мембраны. На границах между мембраной и раствором за счет неравномерного распределения носителей электричества устанавливаются граничные потенциалы. Разность граничных потенциалов в мембране может вызвать движение заряженных частиц, что приводит к установлению разности потенциалов внутри мембраны, — *диффузионного потенциала.* Таким образом, *мембранный потенциал* $\Delta\varphi_м$ определяется как сумма разности граничных потенциалов двух разделов фаз и диффузионного потенциала. Измеряя мембранный потенциал, можно определить концентрацию (активность) ионов в анализируемом растворе.

Сумму потенциалов внутреннего электрода сравнения и мембранного потенциала называют *потенциалом ионоселективного электрода*

$$E_{ИСЭ} = E_2 + \Delta\varphi_м \qquad (4.13)$$

Если мембрана ионоселективного электрода с обеих сторон контактирует с растворами одинакового иона М, активность которого определяется в анализируемом растворе (мешающих ионов X нет), то мембранный потенциал выражается уравнением, по виду совпадающим с уравнением Нернста для потенциала гальванического элемента в отсутствие переноса заряда

$$\Delta\varphi_м = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{M1}}{a_{M2}} \qquad (4.14)$$

где a_{M1} и a_{M2} — активности иона М в растворах 1 и 2. Поэтому для потенциала ионоселективного электрода справедливо уравнение (ср. с уравнением 4.11)

$$E_{ИСЭ} = \text{const} + \frac{RT}{nF}\ln a_{M1} \qquad (4.15)$$

где постоянный член (const) объединяет все величины, не зависящие от активности определяемого иона в анализируемом растворе.

Если в анализируемом растворе присутствует мешающий ион X с активностью a_X, то потенциал ионоселективного электрода описывается уравнением Никольского

$$E_{ИСЭ} = \text{const} + \frac{RT}{nF}\ln[a_{M1} + k_{M,X}a_{X1}^{n/Z_X}] \qquad (4.16)$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону М на фоне мешающего иона X; Z_X — заряд мешающего иона; a_{X1} — активность мешающего иона.

Ионоселективные электроды можно классифицировать в соответствии с природой активного материала мембраны на следующие типы: а) стеклянные электроды; б) электроды с твердой гомогенной или гетерогенной мембраной; в) электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; г) газовые электроды; д) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ; е) ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ), являющиеся гибридным устройством, включающим ионоселективный электрод и полевой транзистор на основе системы металл — оксид металла.

Основными характеристиками, использующимися для описания работоспособности ионоселективных электродов являются предел обнаружения вещества, коэффициент селективности, время отклика.

Предел обнаружения — минимальное количество вещества, определяемое с заданной достоверностью с помощью данного ионоселективного электрода. Для ионоселективных электродов предел обнаружения зависит прежде всего от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно составляет 10^{-5}—10^{-7} моль/л.

Коэффициент селективности позволяет количественно оценить влияние мешающих ионов X на результаты измерения концентрации определяемых ионов M с помощью ионоселективного электрода. Численное значение его рассчитывается по уравнению Никольского. Коэффициент селективности электродов в общем случае определяется константой скорости гетерогенной реакции обмена определяемого и мешающего иона и подвижностью этих ионов в фазе мембраны.

Для оценки коэффициентов селективности используются несколько методов, но наиболее распространенным и рекомендуемым Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) является метод смешанных растворов. В этом случае коэффициент селективности рассчитывают как отношение минимальной концентрации основного иона к концентрации мешающего иона (при условии ее постоянства), при которых выполняется уравнение Нернста. Если коэффициент селективности меньше единицы, то значит электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего иона. При равенстве коэффициента селективности единице электрод одинаково чувствителен к обоим ионам. Если коэффициент селективности больше единицы, то электрод более чувствителен к мешающему иону по сравнению с определяемым.

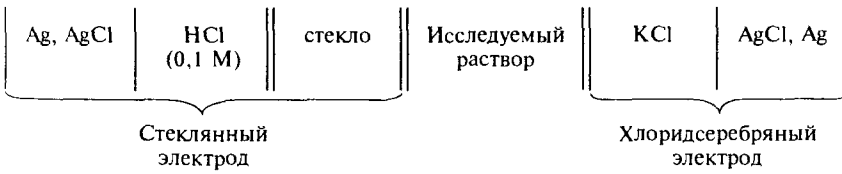
Время отклика — время отклика τ_{90} определяется как время, в течение которого потенциал ионоселективного электрода изменяется от величины E_1 до величины $E_1 + 0{,}9(E_2 - E_1)$, т. е.

достигает 90% величины общего изменения (от E_1 до E_2, где E_1 и E_2 — значения потенциала электрода, устанавливаемые при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона). Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4}—10^{-2} М) время отклика не превышает 10—15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

Ниже рассмотрены аналитические аспекты работы основных ионоселективных электродов.

Стеклянные электроды. Это несколько условное название системы, представляющей собой небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из стекла специального состава, обладающего заметной электропроводностью. Внутрь сосуда заливают стандартный раствор. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлороводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия или калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлоридсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод.

Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения. Электрохимическую цепь такой системы можно записать следующим образом:



Стеклянная поверхность электрода (его шарик) выполняет роль мембраны, обеспечивая обмен катионами между стеклом и раствором, в результате чего возникает потенциал стеклянной мембраны.

При длительном контакте мембраны с раствором в нее начинают проникать молекулы воды, образуя гидратированный поверхностный слой толщиной 5—10 нм. Существование такого гидратированного слоя фактически является условием функционирования стеклянного электрода. Основные структурные характеристики стекла в гидратированном слое не меняются, но подвижность катионов значительно увеличивается по сравнению с их подвижностью в плотной внутренней части мембраны. Транс-

порт катионов в гидратированном слое стекла регулируется вакансионным механизмом, согласно которому вакансиями являются катионы в междуузельных положениях. Разность электрических потенциалов на границе раздела раствор — стеклянная мембрана является функцией отношения активностей катиона (например иона водорода) в растворе и в мембране.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Выпускаемые стеклянные электроды пригодны для работы в интервале pH от −1 до 14.

Помимо стеклянных электродов, предназначенных для измерения pH, выпускаются стеклянные электроды для измерения активности ионов щелочных металлов, в частности Na^+ в интервале от 10^0 до 10^{-6} М, K^+ в интервале от 10^0 до 10^{-5} М и др.

Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты. Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Твердые электроды. В качестве чувствительного элемента для твердых мембранных электродов используются вещества, которые обладают малой растворимостью и ионной проводимостью по катиону и/или аниону. Перенос заряда в таких веществах происходит за счет дефектов кристаллической решетки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами. Указанным выше требованиям отвечают немногие соединения, так как при комнатной температуре очень мало веществ обладают ионным характером проводимости (в основном это фториды некоторых редкоземельных элементов, халькогениды серебра и меди). В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений и их смесей (Ag_2S, $AgCl—Ag_2S$, $AgI—Ag_2S$, $Ag_2S—PbS$, $CuS—Ag_2S$, $CdS—Ag_2S$).

Одним из важных электродов на основе твердых соединений с ионным характером проводимости является фторид-селективный электрод, который обладает высокой селективностью по отношению к фторид-ионам в присутствии практически всех других ионов. В качестве мембраны в этом электроде используется монокристалл фторида лантана с добавкой небольшого количества фторида европия(II) для уменьшения омического сопротивления.

Фторид-селективный электрод работает в широком интервале изменения активности фторид-ионов, от 10^0 до 10^{-7} моль/л. Се-

лективность электрода настолько велика, что даже 1000-кратный избыток галогенид-, нитрат-, фосфат- и гидрокарбонат-ионов не влияет на работу электрода.

Предел обнаружения для фторид-селективного электрода связан с растворимостью монокристалла фторида лантана в анализируемом растворе и составляет 10^{-7} моль/л. При работе с фторид-селективными электродами необходимо учитывать, что при снижении pH раствора возможна реакция образования фтористоводородной кислоты. Соответственно активность аниона уменьшается, а потенциал электрода становится более положительным. При высоком значении pH на поверхности электрода образуется слой гидроксида лантана, растворимость которого соизмерима с растворимостью монокристалла фторида этого металла (в раствор переходит эквивалентное количество фторид-ионов). Это приводит к смещению потенциала электрода в отрицательную область. В присутствии комплексообразующих веществ, например цитрат-ионов, предел обнаружения фторид-ионов посредством электрода на основе фторида лантана повышается и составляет 10^{-8} моль/л.

Широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод, который используется для измерения концентрации как ионов серебра, так и сульфид-ионов. Чрезвычайно малая растворимость, хорошая устойчивость к окислителям и восстановителям, достаточно высокая проводимость, а также простота получения электрода методом прессования или плавления — все это делает сульфид серебра идеальным материалом для приготовления электродов. Учитывая очень низкое произведение растворимости сульфида серебра (ПР $\approx 10^{-51}$), следовало бы ожидать большого рабочего диапазона для этого электрода. Однако реально этот диапазон составляет $1—10^{-7}$ моль/л. В присутствии комплексообразующих веществ или буферных растворов (например Ag_3PO_4) предел обнаружения значительно ниже и составляет величину порядка 10^{-17} моль/л. Определению мешают только катионы ртути.

Сульфид серебра применяется в качестве инертного связующего при изготовлении галогеносеребряных электродов. Предел обнаружения и коэффициенты селективности этих электродов определяются растворимостью соответствующих галогенидов. На работу электродов влияют анионы, которые дают с серебром менее растворимые соединения, чем соответствующие галогениды.

Наибольшее применение из электродов данной группы находит хлорид-селективный электрод, для которого предел обнаружения хлорид-ионов равен $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а интервал pH, при котором можно использовать этот электрод, составляет от 0 до 14.

Бромид- и иодид-селективные электроды характеризуются пределом обнаружения соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-7} моль/л. С помощью иодид-селективного электрода можно определять цианиды за счет образования цианидного комплекса серебра по реакции:

$$AgI + CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + I$$

Цианидный электрод позволяет определять цианиды в интервале концентраций 10^{-6}—10^{-7} моль/л при температуре растворов 0—90 °С и pH 10÷14.

На основе сульфида серебра в смеси с сульфидами некоторых других металлов получают мембраны для электродов, чувствительных к ионам Cd^{2+}, Pb^{2+} и Cu^{2+} в интервале концентраций приблизительно $10^{-7} \div 10^{-1}$ моль/л. Эти электроды пригодны не только для потенциометрического определения концентрации ионов меди, свинца и кадмия в различных растворах, но и для комплексонометрического титрования.

Все твердые электроды могут использоваться в неводных растворах, что приводит к снижению предела обнаружения.

Как и в случае работы со стеклянными электродами, требуется осторожное обращение с ионоселективными твердыми электродами. Категорически запрещается касаться поверхности электродов острыми предметами, это может вывести из строя мембрану. Появившиеся на поверхности твердых электродов царапины удаляют тонкой наждачной бумагой, после чего поверхность мембраны полируют полиритом или специальной пастой ГОИ.

На практике применяют также твердые гетерогенные электроды, чувствительный элемент которых состоит из активного компонента (те же соединения, что и в гомогенных электродах) и инертного связующего материала (полиэтилен, эпоксидная смола).

Жидкостные электроды. В жидкостных электродах в качестве ионочувствительной мембраны используют раствор электродноактивного соединения в органическом растворителе. Само электродно-активное соединение должно значительно лучше растворяться в органическом растворителе мембраны по сравнению с водным анализируемым раствором и диссоциировать в органической фазе с образованием потенциалопределяющего иона (гидрофобность достигается за счет увеличения молекулярной массы противоиона). В качестве органической фазы мембраны выбирают не смешивающиеся с водой растворители с высокой диэлектрической проницаемостью и небольшим давлением насыщенного пара. Чаще всего используют различные эфиры, например, октиловый и децилловый эфир фосфорной кислоты, *о*-нитрофенилоктиловый эфир, дибутилфталат и др. В последнее время наибольшее применение нашли пленочные или пластифицированные электроды, в которых активную фазу закрепляют в поливинилхлоридной

матрице. Хотя срок службы этих электродов значительно меньше, чем электродов с жидкой мембраной, пленочные электроды гораздо удобнее в эксплуатации и более просты в изготовлении.

Конструкция пластифицированных электродов аналогична конструкции твердых электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пластифицированная мембрана, а внутрь электрода залит раствор сравнения. В качестве токоотвода используют хлоридсеребряный полуэлемент. Внутренний раствор представляет собой 0,1 М раствор хлорида калия и 0,1 М раствор соли измеряемого иона (для нитрат-селективного электрода, например, нитрат калия).

Перед работой пленочные пластифицированные электроды вымачивают в течение суток в анализируемом растворе. Испарение пластификатора с поверхности электрода приводит к выходу электрода из строя. Поверхностные загрязнения с отвержденных пластифицированных электродов можно удалить фильтровальной бумагой. При наличии в растворе гидрофобных соединений пластифицированный электрод можно погружать в анализируемый раствор только на очень короткое время.

В качестве электродно-активных веществ используют различные классы соединений. Избирательность жидкостных электродов в основном зависит от равновесных факторов, т. е. от отношения констант обмена мешающего и анализируемого иона. В первом приближении коэффициент селективности определяется отношением этих констант.

Ионоселективные электроды на основе ионных ассоциатов. В качестве электродно-активного вещества в таких электродах, чувствительных к анионам, используются соли высокомолекулярных четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований. Константа обмена ионов для этих соединений определяется прежде всего энергиями гидратации, поэтому имеет место следующий анионный ряд селективности аниончувствительных электродов:

$$ClO_4^- > SCN^- > I^- > BF_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$$

Отсюда следует, что определению концентрации, например, нитратов с помощью соответствующего электрода, мешают ионы, стоящие слева в ряду от нитрат-иона, а ионы, стоящие справа от этого иона, определению не мешают.

В настоящее время выпускаются пластифицированные электроды для определения ионов NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^- и другие. Рабочий диапазон определяемых концентраций посредством этих электродов $10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

С использованием солей четвертичных аммониевых оснований в качестве мембран разработаны электроды для определения

ионов $AuCl_4^-$, $Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$, $TlCl_4^-$, $HgCl_3^-$, TaF_6^- и других анионных комплексов [2].

Электроды на основе нейтральных переносчиков. Большое распространение в качестве чувствительных элементов ионоселективных электродов получили макроциклические соединения и их аналоги, под которыми подразумеваются фактически любые полидентатные комплексообразующие реагенты. В случае использования нейтральных макроциклических лигандов, при условии образования ими комплексов одинакового состава, избирательность электрода в первом приближении определяется устойчивостью комплексов в водных растворах, т. е. комплекса с нейтральными переносчиками, и константами распределения соответствующего комплекса

$$k_{M,X} = \frac{\beta_X p_X}{\beta_M p_M} \qquad (4.17)$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности; β — константа устойчивости комплексов соответствующих ионов; p — константа распределения.

Селективность электродов этого типа очень высока по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов, значения коэффициентов селективности составляют порядка 10^{-3}—10^{-5}. В настоящее время синтезированы ионофоры для электродов на все щелочные и щелочноземельные элементы. Электроды чувствительны к соответствующим ионам в интервале концентраций от 1 до 10^{-6} моль/л.

Ионоселективные электроды других типов (ИСПТ, газовые, ферментные) в данном учебном пособии не рассматриваются. Информацию о них можно получить из специальной литературы [10, 12, 17]. В табл. 4.1 приведены основные характеристики наиболее распространенных электродов.

Таблица 4.1. **Основные характеристики наиболее распространенных ионоселективных электродов и области их применения**

Определяемый ион (газ)	Концентрация, моль/л	Мешающие ионы	Область применения
NH_3	$10^{-6} \div 0{,}1$	Низкомолекулярные амины	Биологические жидкости (кровь, плазма, сыворотка, моча), почвы, морская вода, сточные воды, азот в органических соединениях (после разложения по методу Кьельдаля)
Br^-	$5 \cdot 10^{-6} \div 1$	$S^{2-} > 10^{-7}$ М, $I^- > 2 \cdot 10^{-4}$ М	Атмосферные осадки, биологические жидкости, природные воды, почвы, вина, фотоэмульсии

Таблица 4.1. (Продолжение)

Определяемый ион (газ)	Концентрация, моль/л	Мешающие ионы	Область применения
H_3O^+	$10^{-14} \div 1$	Большие количества металлов	Различные растворы
SO_2	$10^{-4} \div 10^{-2}$	Летучие кислоты	Вина, карбонат в подземных водах, морской воде, концентрированном гидрооксиде аммония
I^-	$5 \cdot 10^{-7} \div 1$	$S^{2-} > 10^{-7}$ M	Иодометрическое титрование, лекарственные препараты, продукты питания
Cd^{2+}	$10^{-7} \div 0{,}1$	Ag^+, Hg(II, I), $Cu^{2+} > 10^{-7}$ M; Pb^{2+}, Fe^{3+} (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексонометрического титрования, цинковые отбеливающие растворы
K^+	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Rb^+ (при соотношении $Rb^+ : K^+ > 5 \cdot 10^{-3}$)	Биологические жидкости, физиологические растворы, вина, почвы, удобрения
Ca^{2+}	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Sr^{2+} (при соотношении $Sr^{2+} : Ca^{2+} > 1$)	Биологические жидкости, вина, продукты питания, поверхностные воды почвы, горные породы
Ca^{2+}, Mg^{2+}	$6 \cdot 10^{-6} \div 10$		Определение жесткости воды
Cu^{2+}	$10^{-8} \div 1$	S^{2-}, Ag^+, Hg(II) $> 10^{-7}$ M; Cl^-, Br^-, I^-, Fe^{3+}, Cd^{2+} (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексонометрического титрования, сточные воды
Na^+	$10^{-6} \div 10$	K^+, Li^+, H^+	Вода, морская вода, почвы, продукты питания, удобрения, физиологические растворы
NO^{3-}	$10^{-5} \div 1$	Анионные ПАВ, Cl^- (при соотношении $(Cl^- : NO_3^- > 1)$	Вода, морская вода, лекарства, почвы, продукты питания, стекла, растения, удобрения, сточные воды
ClO_4^-	$10^{-5} \div 10^{-1}$		Взрывчатые вещества, твердые топлива
Pb^{2+}	$10^{-6} \div 1$	Ag^+, Hg(II), $Cu^{2+} > 10^{-7}$ M, Fe^{3+}, Cd^{2+} (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для титрования сульфат-ионов
Ag^+, S^{2-}	$10^{-7} \div 1$	Hg(II) $> 10^{-7}$ M	Гальванические ванны, сточные воды, фиксажные ванны, вода, сточные воды
BF_4^-	$10^{-6} \div 1$		Гальванические ванны, бор в почвах и растениях

Таблица 4.1. (Окончание)

Определяемый ион (газ)	Концентрация, моль/л	Мешающие ионы	Область применения
F^-	$10^{-6} \div 1$	$OH^- > 0{,}1F^-$	Биологические жидкости, гальванические ванны, зубная паста, кости, питьевая вода, пищевые продукты, рыбный белок, сточные воды, цемент, фосфатные камни
Cl^-	$10^{-5} \div 1$	$S^{2-} > 10^{-7}$ М; Br^-, I^-, CN^- (мешают в следовых количествах)	Гальванические ванны, геологические пробы, биологические жидкости, пищевые продукты, растения
CN^-	$10^{-6} \div 10^{-2}$	$S^{2+} > 10^{-7}$ М; $I^- > 0{,}003\ CN^-$, $Br^- > 50\ CN^-$, $Cl^- > 500\ CN^-$	Гальванические ванны, сточные воды

4.3.3. Электроды сравнения

При измерении эдс обратимых гальванических элементов необходим полуэлемент, потенциал которого постоянен и не зависит от состава изучаемого раствора, — электрод сравнения. Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. В качестве электрода сравнения наиболее распространен хлоридсеребряный электрод. Его изготавливают путем электролитического нанесения хлорида серебра на серебряную проволочку. Электрод погружают в раствор хлорида калия, который находится в сосудах, связанных солевым мостиком с анализируемым раствором. Так как в концентрированных хлоридных растворах хлорид серебра растворяется с образованием комплексов серебра, растворы хлорида калия перед погружением в них электродов насыщают хлоридом серебра. При работе с хлоридсеребряным электродом необходимо следить за тем, чтобы внутренний сосуд был заполнен насыщенным раствором KCl.

В качестве электрода сравнения применяют также каломельный электрод.

4.3.4. Техника анализа

Метод стандартов. Если анализ проводится методом прямой потенциометрии, то вначале по стандартным растворам строят калибровочный график или настраивают и градуируют измери-

тельный прибор, а затем по эдс элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, находят активность или концентрацию определяемых ионов.

При проведении точных анализов постоянные калибровочные графики можно использовать при выполнении следующих условий:

1) калибровочный график должен быть построен с помощью стандартных растворов, состав которых максимально приближен к анализируемому;

2) необходимо строго следить за температурой анализируемых растворов (температура должна отличаться от температуры стандартных растворов не более чем на 1 °С);

3) должна быть очень высокой воспроизводимость результатов;

4) для каждой серии анализируемых растворов нужно измерять значение эдс в стандартных растворах и соотносить полученные значения с эдс, измеренными для проб анализируемых растворов;

5) при построении калибровочного графика необходимо учитывать все значения эдс, полученные в стандартных растворах.

Метод добавок, или метод одноточечного титрования. При работе по этому методу резко сокращается время проведения анализа, которое часто лишь незначительно превышает продолжительность прямой ионометрии. Суть метода заключается в измерении эдс ионоселективного электрода и электрода сравнения в анализируемом растворе до и после добавления точно измеренного объема стандартного раствора соответствующего определяемого иона. Для успешного проведения метода добавок необходимо, чтобы коэффициент активности определяемого иона не изменялся и должна быть известна крутизна электродной функции. В этом случае искомая концентрация вещества в анализируемом растворе рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{М}} = C_{\text{ст}}\left(\frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_{\text{М}}}\right)\left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_{\text{М}}}\right)\right]^{-1} \qquad (4.18)$$

где $C_{\text{М}}$ — концентрация определяемого вещества анализируемого раствора; $C_{\text{ст}}$ — концентрация определяемого вещества в стандартном растворе; $V_{\text{ст}}$ — объем добавленного стандартного раствора; $V_{\text{М}}$ — объем исследуемого раствора; ΔE — изменение потенциала электрода после добавления стандартного раствора; S — крутизна электродной функции.

При использовании метода двойных добавок не обязательно знать величину крутизны электродной функции.

Потенциометрическое титрование. Метод основан на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода, реагирующего на изменение активности того или иного компонента или продукта реакции.

Методы потенциометрического титрования классифицируют по характеру протекающей реакции, а также в зависимости от инструментального оформления. При потенциометрическом титровании используют реакции нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования. К химическим реакциям, применяемым в потенциометрическом титровании, предъявляют следующие требования: реакции должны протекать строго количественно; равновесие основной химической и индикаторной реакций должно восстанавливаться быстро; используемая реакция требует подбора соответствующего электрода, реагирующего на изменение концентрации определяемых или взаимодействующих с ним веществ; в анализируемом растворе не должны протекать побочные реакции.

При потенциометрическом титровании применяются любые типы электродов. В практике окислительно-восстановительного титрования наибольшее распространение нашел платиновый электрод.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. Варианты титрования с применением неполяризованных электродов: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами.

Варианты титрования с применением поляризованных электродов: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

В отличие от прямой потенциометрии, потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Оно позволяет определять концентрацию проб с большой воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях. В методах потенциометрического титрования предъявляются менее жесткие требования к электроду в отношении стабильности, крутизны и стандартного потенциала, поэтому электроды, не пригодные для прямой потенциометрии, могут быть использованы при титровании. Титрованием можно косвенно определять вещества, для которых отсутствуют ионоселективные электроды. Методы потенциометрического титрования позволяют измерять концентрацию определяемого вещества в присутствии мешающих веществ. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

В ходе титрования регистрируют эдс ячейки после каждого введения порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, по мере приближения к конечной точке титрования (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной

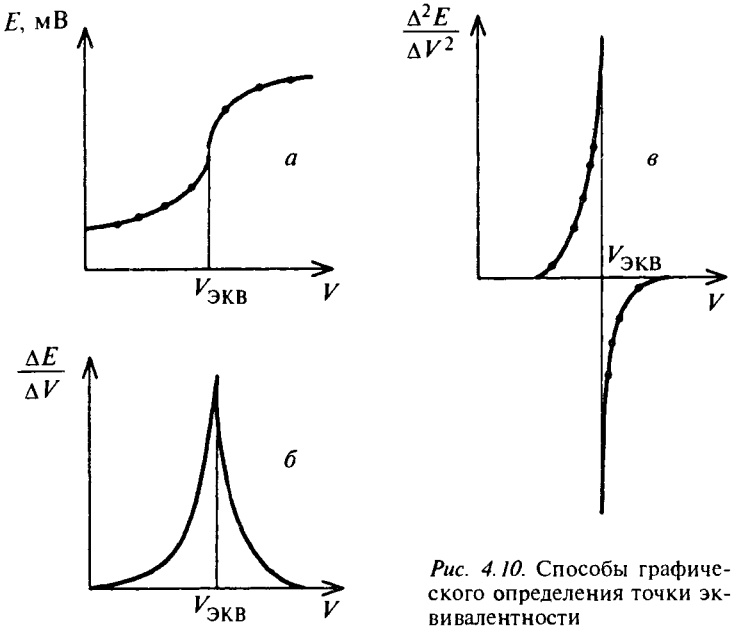


Рис. 4.10. Способы графического определения точки эквивалентности

точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования — графика зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 4.10*а*). Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$ (рис. 4.10*б*). Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в конечной точке титрования. Объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему $\Delta^2 E/\Delta V^2$ равна нулю (рис. 4.10*в*).

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

В настоящее время наиболее часто, особенно при титровании разбавленных растворов, применяют метод Грана, основанный на линеаризации ветвей кривой титрования, лежащих по обе стороны от точки эквивалентности.

4.3.5. Аппаратура

Для измерения эдс в практике потенциометрического анализа применяют потенциометры. Такие приборы заводского типа называют pH-метрами, поскольку они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих pH-чувствительный стеклянный электрод с высоким сопротивлением.

Для измерений с помощью ионоселективных электродов применяют иономеры. Это pH-метры с одной или двумя небольшими модификациями. Шкала этих приборов калибруется как в милливольтах, так и в единицах pH. Они имеют соответствующий индикатор, цифровой или аналоговый.

Наиболее чувствительные цифровые приборы позволяют проводить измерения в диапазоне ±1999,9 мВ или 0÷14 pH с точностью 0,1 мВ или 0,001 единицы pH, т. е. на индикатор выводятся пять значащих цифр. Существуют также цифровые приборы, позволяющие регистрировать показания с точностью 1 мВ или 0,01 единицы pH, т. е. на индикатор выводятся четыре значащие цифры. Портативные приборы дают показания с точностью 0,1 pH.

Стрелочные приборы обычно снабжены шкалой от −1 до 14 единиц pH с ценой деления 0,1 единицы pH, диапазон шкалы в милливольтах −100÷1400 мВ, цена деления шкалы 10 мВ, что дает возможность с помощью интерполяции снимать показания с точностью до 2 мВ.

В настоящее время налажен выпуск иономеров, оснащенных микрокомпьютерами, с помощью которых автоматически рассчитывается концентрация определяемого иона.

pH-метры часто используют в комплекте с автоматическими титраторами, включающими систему бюреток с электромагнитными клапанами для контроля потока реагента или шприц, плунжер которого приводится в рабочее состояние электродвигателем, соединенным с микрометром. Во избежание перетитровывания в обоих случаях скорость титрования должна быть мала. Можно применять приспособление, уменьшающее скорость добавления титранта по мере приближения к точке эквивалентности. Точку эквивалентности кривой титрования определяют в делениях диаграммной ленты самописца, число которых пропорционально времени, а, следовательно, и объему израсходованного титранта.

Существующие автоматические титраторы в большинстве своем не обеспечивают более точных результатов, чем обычные методы потенциометрического титрования, выполняемые в ручном режиме, но сокращают продолжительность анализа, и их удобно использовать для проведения серийных анализов.

Имеются автоматические титраторы двух типов. Приборы первого типа автоматически записывают кривую титрования в координатах "потенциал — объем реагента ($\Delta E/\Delta V$, $\Delta^2 E/\Delta V^2$)". В этом

случае конечную точку титрования находят по кривой титрования. В приборах второго типа титрование автоматически прекращается, как только потенциал системы электродов достигнет заданного значения, соответствующего точке эквивалентности. Это значение потенциала обычно устанавливают путем предварительного титрования в ручном режиме.

Вопросы и задачи

1. На чем основан потенциометрический метод анализа?
2. Опишите классификацию ионоселективных электродов.
3. Какие требования предъявляются к электродам сравнения?
4. Какие электроды используются в качестве электродов сравнения?
5. Чем обусловлена высокая селективность стеклянного электрода?
6. В чем заключается подготовка стеклянного электрода к измерениям?
7. Охарактеризуйте методы прямых потенциометрических измерений и потенциометрического титрования. Укажите их достоинства и недостатки.
8. От чего зависит предел обнаружения ионов с помощью ионоселективных электродов?
9. Опишите основные характеристики ионоселективных электродов (предел обнаружения, коэффициент селективности, время отклика).
10. Какие требования предъявляются к мембранам, используемым в твердых ионоселективных электродах?
11. Определите теоретический предел обнаружения для фторид-селективного электрода ($ПР_{LaF_3} \approx 10^{-29}$).
12. Опишите жидкостные ионоселективные электроды на основе нейтральных переносчиков.
13. Какие требования предъявляются к растворителям в жидкостных ионоселективных электродах?
14. Какие ионы оказывают влияние на работу нитрат-селективного электрода? Чем обусловлено это влияние?
15. В каких случаях определение содержания компонентов проводят методом добавок, методом двойных добавок?
16. В навеске стали 6 г хром окислен до Cr^{6+}, а затем потенциометрически оттитрован 0,1 М раствором $FeSO_4$. Определите (в %) содержание хрома в стали, если получены следующие результаты титрования:

V, мл	0	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,0	37,0	37,5	38,0	38,1	38,4	39,0	43,0	45,0
E, мВ	650	700	800	820	860	879	885	887	887	885	885	505	495	480	470

17. Пробу 10 см^3 0,1 М раствора HCl оттитровали 0,1 М раствором NaOH. Рассчитайте изменение эдс в пределах скачка титрования.

18. Для определения содержания нитрат-ионов в техническом образце методом последовательного разбавления были приготовлены стандартные растворы. Потенциал нитрат-селективного электрода в зависимости от концентрации нитрата калия имел следующие значения:

E, мВ	−265	−226	−168	−110	−51
C, моль/л	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

Значение потенциала нитрат-селективного электрода в растворе технического образца, приготовленного растворением навески 0,114 г в 100 см^3 воды, составило: а) 142 мВ, б) 182 мВ, в) 211 мВ. Определите (в %) содержание нитрата в пробах.

19. Рассчитайте предел обнаружения для хлорид-селективного электрода ($ПР_{AgCl} = 8 \cdot 10^{-10}$).

20. При определении содержания фторид-ионов в промышленных стоках методом добавок 40 см^3 анализируемого раствора внесли в электролитическую ячейку и измерили эдс фторид-селективного электрода, она равна 244 мВ. К анализируемому раствору добавили 3 см^3 стандартного раствора NaF в концентрации 10^{-2} М. Значение потенциала фторид-селективного электрода в этом случае оказалось равным 147 мВ. Определите содержание фторид-ионов в анализируемом растворе.

21. При определении коэффициента селективности хлорид-селективного электрода в присутствии ионов SO_4^{2-} путем последовательного разбавления были приготовлены растворы KCl на фоне 0,1 М раствора K_2SO_4. Для элемента, составленного из электрода сравнения и хлорид-селективного электрода, получены следующие значения эдс:

E, мВ	210	192	166	107	48
C, моль/л	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

Определите коэффициент селективности хлорид-селективного электрода по отношению к сульфат-ионам.

Практические работы

При работе с ионоселективными электродами необходимо учитывать следующие правила и условия.

1. Измерение абсолютных значений эдс с более высокой точностью, чем 0,001 единицы pH, невозможно.

2. Для обеспечения точных измерений необходимо повторно проводить калибровку ионоселективных электродов. Неправильно приготовленные стандартные растворы для калибровки электродов могут привести к значительной ошибке при проведении прямых потенциометрических измерений.

3. Равновесие между поверхностью мембраны и раствором в отсутствие буферных сред или в случае разбавленных растворов устанавливается медленно. Поэтому измерения должны быть длительными во времени, в противном случае результаты будут ошибочными.

4. При работе со стеклянными электродами при pH < 0 следует иметь в виду, что измеренное значение pH несколько выше истинного.

5. Обычный стеклянный электрод чувствителен к ионам щелочных металлов при pH > 9.

6. Перед измерением электроды следует промыть дистиллированной водой.

Работа 1*. *Определение pH и щелочности природной воды*

Потенциометрическое измерение pH воды проводят с использованием стеклянного индикаторного электрода. Определению не мешают окраска, мутность, взвеси, присутствие свободного хлора, окислителей или восстановителей или же повышенное содержание солей в пробе.

Во второй части работы проводят определение щелочности природной воды. Под общей щелочностью воды понимают сумму содержащихся в ней анионов HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-. Основным компонентом щелочности природных вод при pH < 8,3 является анион HCO_3^-, а при pH > 8,3 компонентами общей щелочности могут быть, в зависимости от pH, анионы HCO_3^-, CO_3^{2-} или OH^- Наличие всех трех компонентов одновременно невозможно, поскольку протекает реакция кислотно-основного взаимодействия:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$$

Значение pH = 8,3, найденное из уравнения

$$pH = 1/2(pK_{H_2CO_3} + pK_{HCO_3^-}) = 1/2(6{,}4 + 10{,}3) = 8{,}35$$

является минимальным граничным для содержания свободных гидроксильных ионов. Минимальное граничное значение pH для

* Работы 1—5 разработаны доцентом кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, к. х. н. Л. Б. Кузнецовой.

содержания ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (и тем более ионов OH^-) обусловлено концентрацией H_2CO_3 и определяется уравнением:

$$pH = 1/2(pK_{H_2CO_3} - \lg C_{H_2CO_3})$$

Например, для 10^{-2} М растворов pH = 1/2(6,4 + 2) = 4,2

Метод определения общей щелочности воды и ее компонентов основан на потенциометрическом титровании 0,1 М стандартным раствором HCl с индикаторным стеклянным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения с регистрацией всех возможных скачков pH. При этом могут происходить следующие реакции:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O; \quad CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

В зависимости от компонентов щелочности возможны следующие варианты титрования.

1. На кривой титрования имеется один скачок:

а) начальное значение pH > 8,3 — компонентами щелочности являются ионы OH^-;

б) начальное значение pH < 8,3 — компонентами щелочности являются ионы HCO_3^-;

2. На кривой титрования имеются два скачка:

а) $V_1 = V_2$ (где V_1 и V_2 — объемы титранта, соответствующие точкам эквивалентности) — компонентами щелочности являются ионы CO_3^{2-}, титруемые ступенчато. Для расчета карбонатной щелочности берут объем

$$V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$$

б) $V_1 > V_2$ — компонентами щелочности являются OH^- и CO_3^{2-}. Первый скачок соответствует реакциям:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$
$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \quad (V_1)$$

второй скачок отвечает реакции:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \quad (V_2)$$

Для расчета карбонатной щелочности используют объем $2V_2$, а щелочности, обусловленной содержанием ионов OH^-, — объем $(V_1 - V_2)$.

в) $V_1 < V_2$ — компонентами щелочности являются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Первый скачок соответствует реакции:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow {}^*HCO_3^- \quad (V_1)$$

Второй скачок соответствует реакциям:

$$^*HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \quad (V_2)$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

Для расчета щелочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объем $2V_1$, а гидрокарбонатной щелочности — объем $(V_2 - V_1)$. Общую щелочность воды рассчитывают с учетом $(V_1 + V_2)$.

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.
Стеклянный индикаторный электрод.
Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Стандартный раствор HCl, 0,1 М.

Выполнение работы

Определение pH воды. Пробу воды помещают в ячейку для потенциометрического титрования и тщательно перемешивают магнитной мешалкой. Напомним, что перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой, затем погружают в анализируемую пробу. Одновременно с электродами в пробу погружают термометр для определения температуры в ходе измерений. Результаты измерений регистрируют по шкале pH и повторяют до получения трех сходящихся результатов (различающихся не более чем на 0,1 единицы pH). По результатам определения рассчитывают концентрацию водородных и гидроксильных ионов (в моль/л):

$$H^+ = 10^{-pH}, \qquad OH^- = 10^{pH - pK_w}$$

Определение щелочности воды. Пробу воды помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят с помощью пипетки 10 мл анализируемого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают в раствор электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,1 М стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После введения каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH.

После достижения первого скачка pH титрование продолжают до получения второго скачка и далее до незначительного измене-

ния pH. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов. По данным титрования строят кривые титрования в координатах "$\Delta pH/\Delta V$ — объем титранта". По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объемы титранта, израсходованные на титрование по первому скачку pH(V_1) и по второму скачку pH(V_1).

Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе (качественном и количественном) компонентов щелочности анализируемой воды. Щелочность воды A (в моль/л) рассчитывают по формуле:

$$A = V_{HCl} C(f_{экв\,HCl})/10$$

Работа 2. *Анализ смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия*

Анализ смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия проводят титрованием стандартным раствором NaOH со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Метод основан на последовательной нейтрализации фосфорной кислоты по двум ступеням диссоциации (два скачка потенциала на кривой титрования), дигидрофосфат натрия нейтрализуется совместно с продуктом нейтрализации фосфорной кислоты по первой ступени ($NaH_2PO_4^*$):

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4^* + H_2O \text{ (1 скачок)}$$
$$NaH_2PO_4^* + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \text{ (2 скачок)}$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \text{ (2 скачок)}$$

Приборы и реактивы

Приборы, см. работу 1.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь ~0,01 М растворов H_3PO_4 и NaH_2PO_4.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят с помощью пипетки 10 мл полученного раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают в раствор электроды, включают мешалку и титруют 0,1 М стандартным раствором NaOH.

Первое титрование является ориентировочным. Титрант вводят равномерными порциями, обычно по 1 мл, дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения эдс после каждого добавления титранта. Далее приступают к точному титрованию: титрант вводят порциями по 0,5 мл до суммарного объема на 1 мл меньше, чем объем титранта в точке эквивалент-

ности при проведении ориентировочного титрования, затем продолжают добавлять титрант по 0,1 мл. После достижения первого скачка потенциала титрование продолжают до получения второго скачка и затем до незначительного изменения эдс. По данным титрования строят дифференциальную кривую титрования в координатах "$\Delta E/\Delta V$ — объем израсходованного титранта". Максимумы на кривой титрования соответствуют конечным точкам титрования (два максимума).

Содержание фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия (в г) вычисляют по обычным формулам титриметрического анализа. При расчете содержания фосфорной кислоты используют объем 0,1 М раствора NaOH, израсходованного на титрование по первому скачку кривой, при расчете содержания дигидрофосфата — разность объемов между вторым и первым скачком.

Работа 3. *Анализ очищенного рассола для производства хлора и каустической соды*

Для производства хлора и каустической соды методом электролиза применяют рассол, получаемый растворением поваренной соли в теплой воде. Сырой рассол содержит растворимые и нерастворимые примеси, нарушающие процесс электролиза, поэтому перед поступлением на электролиз его очищают от примесей. В хлорной промышленности применяют содово-каустический способ очистки, по которому примесные ионы кальция осаждают содой, а ионы магния — щелочью. После осаждения примесей снижают щелочность рассола, нейтрализуя избыток щелочи соляной кислотой. Качество очищенного рассола контролируют после фильтрации перед подачей на электролиз. Очищенный рассол содержит избыток реагентов, используемых для очистки (Na_2CO_3 и NaOH), которые способствуют повышению расхода тока при электролизе и, следовательно, увеличению выделения кислорода, окисляющего графит анодов. Поэтому очищенный рассол необходимо анализировать на содержание Na_2CO_3 и NaOH. Кроме того, определяют содержание основного компонента рассола — NaCl. В рассоле может не содержаться NaOH, если при нейтрализации в рассол был добавлен избыток кислоты, в этом случае в рассоле может образоваться гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$.

Приборы и реактивы

См. работу № 1.

Выполнение работы

Определение содержания NaOH и Na_2CO_3 (или $NaHCO_3$ и Na_2CO_3) потенциометрическим титрованием. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно переме-

шивают. Вносят в ячейку для потенциометрического титрования 10 мл полученного раствора, добавляют 50 мл дистиллированной воды, погружают в раствор электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным 0,1 М раствором HCl до последовательного получения двух скачков.

В случае титрования смеси NaOH и Na_2CO_3 первый скачок соответствует нейтрализации NaOH и Na_2CO_3 (до $NaHCO_3$), второй скачок — нейтрализации $NaHCO_3$ до H_2CO_3. При титровании смеси $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 первый скачок соответствует нейтрализации Na_2CO_3 до $NaHCO_3$, второй скачок — суммарной нейтрализации образовавшегося и находившегося в анализируемом растворе гидрокарбоната $NaHCO_3$. В первом случае объем титранта, затраченный по первому скачку титрования (V_1), больше объема титранта, затраченного на последующее титрование по второму скачку (V_2). Во втором случае $V_1 < V_2$. По соотношению объемов V_1 и V_2 оценивают качественный состав анализируемой смеси. Содержания NaOH, $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 рассчитывают по обычным формулам титриметрического анализа. При расчете содержания NaOH используют разность объемов титранта, затраченных по первому и второму скачкам титрования ($V_1 - V_2$), при расчете содержания Na_2CO_3 берут объем V_2. В случае анализа смеси Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ содержание $NaHCO_3$ рассчитывают, используя разность объемов ($V_2 - V_1$), содержание Na_2CO_3 — объем V_1. Проводят не менее 5—7 титрований.

Вторично помещают анализируемый раствор в мерную колбу емкостью 100 мл. Далее повторяют титрование, как указано выше, выполняют также не менее 5-7 титрований.

Определение содержания NaCl методом прямой ионометрии. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Переносят 1 мл полученного раствора пипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают примерно 50 мл дистиллированной воды, добавляют 1—2 капли индикатора фенолфталеина и по каплям 2 М раствор HNO_3 до исчезновения малиновой окраски. Далее определение содержания NaCl в рассоле проводят, используя мембранный хлорид-селективный электрод (см. работу № 7).

Работа 4. *Анализ электролита для хромовокислого анодирования деталей из алюминиевых сплавов*

В состав анализируемого электролита входят хромовый ангидрид и серная кислота, а в процессе работы (анодирования) накапливаются алюминий, железо, медь и трехвалентный хром. Для определения содержания серной кислоты, хромового ангидрида и трехвалентного хрома может быть применен метод потенциомет-

рического титрования. Предварительно трехвалентный хром окисляют до шестивалентного кипячением с пероксидом водорода в щелочной среде:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 3Na_2SO_4$$

Затем проводят потенциометрическое титрование стандартным раствором сульфата железа(II). Аналогично в отдельной пробе определяют содержание хромового ангидрида. В основе процесса титрования лежит реакция:

$$H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

По разности двух определений рассчитывают содержание трехвалентного хрома в растворе.

Содержание свободной серной кислоты определяют потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH, вводя поправку на содержание хромового ангидрида и трехвалентного хрома.

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.
Стеклянный индикаторный электрод.
Платиновый индикаторный электрод.
Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Мерная пипетка вместимостью 10 мл.
Конические колбы вместимостью ~100 мл.
Вторичный стандартный раствор $FeSO_4$, 0,05 М.
Раствор NaOH, 2 М.
Раствор H_2SO_4, 1 М.
Пероксид водорода, 5%-ный раствор.
Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.
$K_2Cr_2O_7$ (хч)

Выполнение работы

Определение характеристик раствора. По точной навеске, взятой на аналитических весах, в мерной колбе вместимостью 100 мл готовят стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ (C = 0,05 моль-экв/л). С помощью пипетки переносят 10 мл этого раствора в ячейку для титрования, добавляют примерно 10 мл 1 М раствора серной кислоты и титруют (с системой платинового и хлоридсеребряного электродов) раствором F_2SO_4 до появления скачка на кривой титрования. Рассчитывают характеристики вторичного стандартного раствора $FeSO_4$.

Определение хромового ангидрида. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно переме-

шивают. Переносят 10 мл полученного раствора в ячейку и титруют стандартным раствором $FeSO_4$ (с системой платинового и хлоридсеребряного электродов) до появления скачка на кривой титрования. Рассчитывают содержание CrO_3 по обычной формуле титриметрического анализа.

Определение трехвалентного хрома. Из мерной колбы переносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл и добавляют 10 мл 2 М раствора NaOH. В случае образования осадков гидроксида железа и гидроксида меди их отфильтровывают через бумажный фильтр (красная лента). Осадок на фильтре промывают водой, собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу вместимостью 100 мл. Затем в колбу добавляют 3 мл 5%-ного раствора пероксида водорода и кипятят до полного разложения избыточного количества пероксида (отсутствие окрашивания иодкрахмальной бумаги при внесении ее в пары над раствором). Раствор охлаждают и количественно переносят в ячейку для титрования. Далее анализ проводят аналогично определению содержания хромового ангидрида. Определение повторяют 5—7 раз. Содержание трехвалентного хрома в пересчете на $Cr_2(SO_4)_3$ вычисляют по следующей формуле:

$$g_{Cr_2(SO_4)_3} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{FeSO_4} \cdot M\left(\frac{1}{6}Cr_2(SO_4)_3\right) \cdot V_к}{1000 \cdot V_п}$$

где V_2 — объем стандартного раствора $FeSO_4$, пошедший на титрование суммарного количества шестивалентного хрома, мл; V_1 — объем стандартного раствора $FeSO_4$, пошедший на титрование хромового ангидрида, мл; $V_к$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — вместимость пипетки.

Определение содержания серной кислоты. Из мерной колбы переносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора в ячейку для потенциометрического титрования и титруют стандартным 0,1 М раствором NaOH. Содержание серной кислоты (с введением поправки на содержание в пробе хромового ангидрида) рассчитывают по следующей формуле:

$$g_{H_2SO_4} = \left(\frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{1000} - \frac{g(CrO_3)}{M(CrO_3)}\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

Работа 5. *Определение железа(II) в присутствии железа(III)*

Определение железа(II) основано на титровании стандартным 0,05 М раствором дихромата калия в сернокислой среде с индикаторным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (анализ может быть проведен также с применени-

ем двух металлических электродов — платинового и вольфрамового). При титровании протекает реакция:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$$

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Платиновый индикаторный электрод.

Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Раствор H_2SO_4, 1 М.

Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,01 М.

Анализируемый раствор: смесь 10^{-2} М растворов $FeSO_4$ и $FeClO_4$.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. С помощью пипетки переносят 10 мл полученного раствора в ячейку для титрования, добавляют 30 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 М раствора серной кислоты, погружают в раствор электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,01 М стандартным раствором дихромата калия. Первое титрование является ориентировочным: титрант добавляют порциями по 1 мл, дают установиться показаниям прибора и записывают эдс после каждого внесения порции титранта. Далее приступают к точному титрованию: титрант добавляют порциями по 0,5 мл до объема на 1 мл меньше, чем суммарный объем титранта в точке эквивалентности при проведении ориентировочного титрования, затем продолжают добавлять титрант по 0,1 мл. После введения каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора. После достижения скачка потенциала титрование продолжают до тех пор, пока не убедятся в том, что далее изменение эдс незначительно.

По данным титрования строят дифференциальную кривую титрования в координатах "$\Delta E/\Delta V$ — объем израсходованного титранта". Максимум на кривой соответствует конечной точке титрования. По этой кривой определяют объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают содержание железа(II) в граммах.

Работа 6*. *Дифференцированное титрование смеси салициловой и бензойной кислот*

Кислотно-основные реакции с потенциометрической индикацией точки эквивалентности часто используют при титровании в среде органических растворителей. В частности, открываются возможности анализа протолитов, титрование которых в водной среде неосуществимо. Значение константы диссоциации салициловой и бензойной кислот равно соответственно $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}2 \cdot 10^{-5}$, поэтому в водных растворах не удается дифференцированно оттитровать эти кислоты. В амфотерном растворителе интервал значений pK_a расширяется.

Применение неводных растворителей ограничено сопротивлением обычно используемого стеклянного электрода (можно проводить титрование в растворителях, диэлектрическая проницаемость которых $\geqslant 6$).

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Стеклянный индикаторный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным спиртовым раствором KCl.

Бюретка вместимостью 20 мл.

Стакан для титрования вместимостью 100 мл.

Метилэтилкетон.

Тимоловый синий, 5%-ный раствор.

Стандартный спиртовой раствор KOH, 0,1 М.

Растворы салициловой и бензойной кислот.

Выполнение работы

В стакан для титрования вместимостью 100 мл наливают 30 мл метилэтилкетона, вводят 2—3 капли индикатора тимолового синего и точно нейтрализуют стандартным раствором KOH содержащиеся в растворе кислые примеси. Затем в стакан помещают навеску ~0,2 г анализируемой смеси кислот и проводят потенциометрическое титрование стандартным спиртовым раствором KOH. Получают кривую титрования с двумя скачками, из которых первый соответствует титрованию салициловой кислоты, а второй — титрованию бензойной кислоты. Содержание кислот в образце рассчитывают по обычным формулам титриметрического анализа.

Работа 7. *Определение нитрата в техническом образце*

Определение нитрата в технических объектах — сложная аналитическая задача, на выполнение которой затрачивается боль-

* Работы № 6, 13 разработаны ассистентом кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева Н. Ф. Коньковой.

шое количество времени. Применение ионоселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, позволяет быстро провести анализ.

Приборы и реактивы

pH-метр или иономер.

Нитрат-селективный пластифицированный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Магнитная мешалка.

Мерные колбы вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Стаканы вместимостью 50 мл.

Нитрат калия (осч или хч).

Сульфат калия, 1 М раствор.

Технические образцы селитры с содержанием нитрата до 60%.

Выполнение работы

Построение калибровочного графика. По точной навеске методом разбавления готовят серию стандартных растворов нитрата калия в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-5} М. Так как нитрат-селективный электрод реагирует на изменение активности ионов нитрата, а не концентрации, то более правильно готовить растворы с постоянной ионной силой, создаваемой 1 М раствором сульфата калия. В этом случае готовят стандартные растворы KNO_3 на фоне 1 М раствора K_2SO_4. Исследуемый раствор также готовят на фоне сульфата калия. Погружают электроды в анализируемый раствор и регистрируют зависимость эдс элемента, составленного из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения, от концентрации нитрата калия и строят калибровочный график $E = f(-\lg C)$.

Следует помнить, что перед началом измерений необходимо несколько раз тщательно промыть электроды дистиллированной водой. Измерения проводят, переходя от разбавленных к концентрированным растворам.

Определение содержания нитрата в образце. Навеску технического образца, в котором требуется определить содержание нитрата (~0,1 г), взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют эдс элемента в исследуемом растворе.

Используя калибровочный график, определяют содержание нитрата в анализируемом растворе. Содержание нитрата X (в %) в техническом образце рассчитывают по формуле:

$$X = CVM \cdot 100/1000g$$

где C — концентрация ионов NO_3^-, определяемая по калибровочному графику, моль/л; V — вместимость мерной колбы; M — молярная масса нитрата; g — навеска технического образца, г.

Описанная методика может быть использована для определения содержания фторидов и хлоридов с помощью фторид- и хлорид-селективных электродов соответственно. Для создания постоянной ионной силы целесообразно использовать ацетатный буферный раствор (при определении фторид-ионов) или 1 М раствор нитрата калия (при определении хлорид-ионов).

Работа 8. *Определение фторид-ионов методом добавок*

При малом содержании фторид-ионов (в сточных водах или в водопроводной воде), когда содержание фторида близко к пределу обнаружения, целесообразнее использовать метод добавок.

Приборы и реактивы

pH-метр или иономер.
Фторид-селективный электрод.
Хлоридсеребряный электрод сравнения.
Магнитная мешалка.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Пипетки вместимостью 5 и 1 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Фторид натрия (осч или хч).
Проба сточной воды с содержанием фторид-ионов от 10^{-3} до 10^{-5} М.

Выполнение работы

Построение калибровочного графика. По точной навеске готовят 0,1 М раствор фторида натрия и из него методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-5} М. Регистрируют зависимость эдс элемента, составленного из фторид-селективного электрода и электрода сравнения, от концентрации фторид-ионов и строят калибровочный график $E = f(-\lg C)$. Определяют угловой коэффициент полученной кривой (S — коэффициент Нернста).

Определение содержания фторид-ионов в сточной воде. В стакан помещают 30 мл исследуемой сточной воды и измеряют эдс (E_1). К анализируемому раствору добавляют 3 мл стандартного раствора фторида натрия в концентрации 10^{-2} М и вновь измеряют значение эдс фторид-селективного электрода (E_2). Содержание фторид-ионов в сточной воде рассчитывают по формуле:

$$\frac{\Delta C}{C} = 10^{-\Delta E/S} - 1$$

где C — концентрация определяемого иона до введения добавки;

ΔC — изменение концентрации определяемого иона после введения добавки; S — угловой коэффициент кривой эдс; $\Delta E = E_1 - E_2$.

Работа 9. *Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода*

Одной из важнейших характеристик ионоселективного электрода является коэффициент селективности $K_{M,X}$, показывающий возможность анализа определяемых ионов в присутствии мешающих ионов. Чем меньше коэффициент селективности, тем с большей избирательностью по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов работает данный электрод.

Для изучения селективности электрода готовят серию стандартных растворов определяемого иона на фоне постоянной концентрации мешающего иона и измеряют эдс элемента, включающего исследуемый электрод.

Приборы и реактивы

См. работу № 1.

Выполнение работы

По точной навеске готовят 0,1 М раствор соли определяемого иона на фоне выбранной концентрации мешающего иона, например 0,1 М. Из приготовленного раствора методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-6} М. Для разбавления в каждом случае используют раствор с определенной концентрацией (0,1 М) мешающего иона. Регистрируют зависимость эдс элемента, составленного из ионоселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации определяемого иона и строят калибровочный график $E = f(-\lg C)$.

Коэффициент селективности ионоселективного электрода рассчитывают как отношение минимальной концентрации определяемого иона, при которой эдс не зависит от концентрации мешающего иона, к концентрации мешающего иона.

Пример. Для определения коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по отношению к сульфат-ионам готовят серию стандартных растворов нитрата калия на фоне 0,1 М раствора K_2SO_4. Измеряют эдс элемента, составленного из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения в каждом растворе. Строят калибровочный график и рассчитывают коэффициент седективности электрода.

Работа 10. *Определение ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси*

Анализ ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в смеси основан на последовательном титровании их раствором ЭДТА. Ионы Ca^{2+} и Cu^{2+} с ЭДТА в

среде аммиачного буферного раствора образуют хелаты различной устойчивости, что обеспечивает дифференцированное титрование. Кривая титрования имеет два скачка, первый из которых соответствует содержанию ионов меди в растворе ($\lg\beta_{CuY^{2-}} = 18{,}8$), второй — ионов кальция ($\lg\beta_{CaY^{2-}} = 10{,}7$).

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Медь-селективный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Стакан для титрования вместимостью 100 мл.

Аммиачный буферный раствор: 1 М растворы NH_4OH и NH_4NO_3.

Стандартный раствор ЭДТА, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь 0,1 М растворов $Ca(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$.

Выполнение работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Переносят пипеткой 10 мл раствора в стакан, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, погружают ионоселективный электрод и электрод сравнения и титруют раствором ЭДТА, регистрируя изменения потенциала индикаторного электрода. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах "потенциал электрода E — объем израсходованного титранта V" и "$\Delta E/\Delta V - V$". Содержание ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} рассчитывают по обычным формулам титриметрического анализа.

Работа 11. *Определение фторид-ионов в нитратно-фосфатных растворах*

Нитратно-фосфатные растворы часто используются при переработке минерального сырья. При определении содержания примесных фторид-ионов в достаточно разбавленных таких растворах используются методы прямой потенциометрии и методы добавок, причем возможность определения фторид-ионов в технологических растворах зависит от коэффициента селективности используемых электродов.

Целью настоящей работы является выбор условий определения фторида в кислых нитратно-фосфатных растворах. Для этого необходимо:

1. Оценить возможность определения фторид-ионов в кислых растворах с использованием ацетатного и фосфатного буферных растворов.

2. Изучить влияние pH раствора на показания фторид-селективного электрода, найти оптимальную область работы электрода.

3. Исследовать возможность определения фторид-ионов в нитратно-фосфатных растворах методом прямой потенциометрии.

Приборы и реактивы

pH-метр или иономер.
Фторид-селективный электрод.
Хлоридсеребряный электрод сравнения.
Магнитная мешалка.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Пипетки вместимостью 1 и 5 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Фторид натрия (осч).
Фосфатный буферный раствор, pH = 6,8.
Ацетатный буферный раствор, pH = 5,9.
Раствор HCl, 1 М.
Раствор NaOH, 1 М.

Выполнение работы

Построение калибровочного графика. По точной навеске готовят 0,1 М раствор фторида натрия и из него методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций 10^{-1}—10^{-5} М. Регистрируют зависимость эдс элемента, составленного из фторид-селективного электрода и электрода сравнения, от концентрации фторид-ионов и строят калибровочный график $E = f(-\lg C)$.

Изучение влияния pH на работу фторид-селективного электрода. К отдельной пробе раствора фторида натрия добавляют 1 М раствор HCl или 1 М раствор NaOH, изменяя pH от 2 до 9. Измерения pH проводят на pH-метре. *Внимание!* Во избежание повреждения стеклянного электрода, измерения следует проводить очень быстро, тщательно промывая перед каждым измерением электроды дистиллированной водой.

Готовят растворы фторида натрия от 10^{-1} до 10^{-5} М на фоне ацетатного и фосфатного буферных растворов и измеряют электродные характеристики. Полученные результаты сравнивают с калибровочными графиками электродов в растворах фторида натрия. Делают вывод о возможности и целесообразности применения буферных растворов для анализа кислых нитратно-фосфатных растворов.

Определение фторид-ионов в нитратно-фосфатных растворах методом прямой потенциометрии. Для оценки возможности применения фторид-селективного электрода в нитратно-фосфатных растворах методом отдельных растворов изучают селективность электрода к фторид-ионам в присутствии нитрат- и фосфат-ионов.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают аликвоту анализируемого раствора, приливают до метки выбранный раствор, проводят потенциометрическое измерение и по калибровочному графику определяют содержание фторид-ионов. Определение проводят не менее 7 раз. Проводят статистическую обработку результатов.

Работа 12*. *Определение 2,4-динитрофенола в сбросных растворах методами ионометрии*

Для определения органических ионных соединений, в том числе 2,4-динитрофенола, в сбросных растворах могут быть использованы ионоселективные электроды на основе солей полностью замещенных ониевых оснований. Избирательность определения органических анионных соединений зависит от их липофильности. Как правило, анионы с большой молекулярной массой определяются с высокой селективностью. При определении ионов в разбавленных растворах наиболее пригодны методы прямой потенциометрии, а также методы добавок. Для анализа более концентрированных растворов используются методы титрования, в том числе метод двухфазного потенциометрического титрования.

Целью настоящей работы является выбор условий определения содержания 2,4-динитрофенола методами потенциометрии.

Для этого необходимо:

1. Оценить возможность использования электрода в растворах сложного солевого состава и определить коэффициенты селективности электрода к ионам нитрата, сульфата, дигидрофосфата.

2. Исследовать влияние pH на показания электрода, найти оптимальную область определения.

3. Исследовать воспроизводимость мембранных потенциалов электрода и оценить точность определения 2,4-динитрофенолят-ионов методом прямой потенциометрии и методами добавок.

4. Определить содержание 2,4-динитрофенола в контрольном растворе.

Приборы и реактивы

pH-метр или иономер.

Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.

2,4-Динитрофенолят-селективный электрод.

Магнитная мешалка.

Мерные колбы вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Стаканы вместимостью 50 мл.

Раствор 2,4-динитрофенола, 10^{-2} М, pH = 9.

* Работа разработана доцентом кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева к. х. н. Ю. И. Урусовым.

Растворы нитрата калия, сульфата калия, дигидрофосфата калия 0,1 М.

Растворы серной кислоты и гидроксида натрия, 0,1 М.

Выполнение работы

Построение калибровочного графика. Из 10^{-2} М раствора 2,4-динитрофенола (pH = 9) методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций 10^{-2}—10^{-6} М и с постоянным значением pH. Снимают зависимость эдс элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения, от концентрации 2,4-динитрофенолят-ионов. Строят калибровочный график $E = f(-\lg C)$ по усредненным значениям мембранных потенциалов. Рассчитывают относительную погрешность определения концентрации методом прямой потенциометрии с учетом воспроизводимости мембранных потенциалов.

Определение содержания 2,4-динитрофенола методом прямой потенциометрии и методом добавок. Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки раствором гидроксида натрия с pH = 9, проводят потенциометрическое измерение и по калибровочному графику определяют содержание 2,4-динитрофенола. При определении содержания 2,4-динитрофенола методом добавок используют 10^{-2} М его раствор, который добавляют к анализируемой пробе до получения разности мембранных потенциалов, приблизительно равной 30,0 мВ.

Проводят статистическую обработку полученных результатов и оценивают возможности применения методов прямой потенциометрии и методов добавок. Делают заключение о необходимости использования в данном методе буферных растворов.

Коэффициенты селективности электрода рассчитывают по значениям мембранных потенциалов в 0,1 М растворах мешающих ионов (по указанию преподавателя) и по значению мембранного потенциала электрода в 10^{-2} М растворе 2,4-динитрофенолята натрия. При исследовании влияния pH на показания электродов к стандартным растворам добавляют необходимые количества 0,1 М растворов серной кислоты и гидроксида натрия.

Работа 13. Полуавтоматическое титрование кислот и отдельных компонентов их смеси

В методе полуавтоматического потенциометрического титрования титрант поступает в ячейку измерения непрерывно с постоянной скоростью и поэтому нет необходимости измерять объем титранта, вводимый в исследуемый раствор. Эту величину заменяет длина диаграммной ленты, на который с помощью самописца записывается кривая титрования с помощью самописца. Конечную точку титрования находят по зависимости длины диаграммной ленты от потенциала E при постоянной скорости

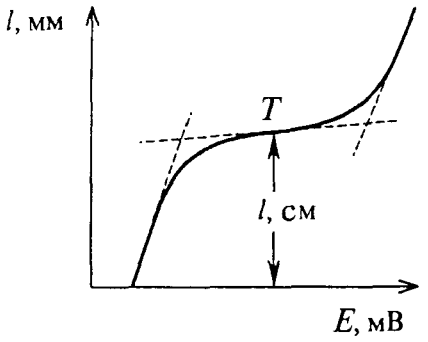


Рис. 4.11. Кривая полуавтоматического потенциометрического титрования

подачи титранта в исследуемый раствор и постоянной скорости движения диаграммной ленты.

Основным достоинством метода полуавтоматического потенциометрического титрования является исключение стадии стандартизации титранта, так как здесь используется метод сравнения со стандартным веществом. Предварительно в отработанном режиме (скорость подачи титранта и скорость перемещения диаграммной ленты) титруют раствор стандартного вещества. Кривая титрования приведена на рис. 4.11. Зная точную навеску вещества, принятого за стандарт (g, г), и измерив длину диаграммной ленты на кривой титрования стандарта ($l_{ст}$, мм), по формуле $T_{мм} = g/l_{ст}$ рассчитывают "титр миллиметра" ($T_{мм}$) — условную величину, характеризующую массу стандартного вещества, приходящегося на 1 мм диаграммной ленты при титровании.

Дифференцированное определение кислот (или оснований) в их смеси основано на различии величин pK_a (pK_b). Дифференцированно могут быть оттитрованы смеси кислот, если для них $\Delta pK_a \geqslant 4$. Примером могут быть смеси азотной и пропионовой кислот ($pK_{CH_3COOH} = 4{,}87$).

Приборы и реактивы

Установка для полуавтоматического потенциометрического титрования.

Стеклянный индикаторный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Секундомер.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Стаканы вместимостью 50 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор CH_3COOH, 0,1 М.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь ~0,1 М растворов кислот.

Выполнение работы

Перед началом титрования определяемого вещества устанавливают "титр миллиметра" $T_{мм}$, для чего проводят титрование стандартного вещества CH_3COOH не менее трех раз. Кривая тит-

рования записывается на диаграммную ленту регистрирующего прибора.

Скорость движения ленты регистрирующего прибора и скорость подачи титранта в анализируемый раствор подбираются эмпирически. Чтобы обеспечить требуемую точность определения, длина диаграммной ленты, на которой записан полный процесс кислотно-основного взаимодействия, должна составлять не менее 50 мм. Нужная скорость подачи титранта устанавливается подбором соответствующего капилляра на отводной трубке дозатора титранта и регулируется с помощью стеклянного крана. Эту процедуру выполняют перед началом титрования, собирая титрант в специальный сборник. Стабильность скорости проверяют с помощью секундомера, измеряя скорость капания (примерно 10 капель за 10 с).

Затем проводят титрование. Одновременно с введением в исследуемый раствор первой капли титранта включают пишущее устройство. Далее процесс титрования протекает автоматически. Подачу титранта прекращают с отключением хода диаграммной ленты регистрирующего прибора после достижения скачка титрования и установления постоянного значения потенциала.

Определение содержания кислот (или оснований) в смеси. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 5 мл раствора, помещают в стакан для титрования, приливают ~25 мл дистиллированной воды и титруют, как описано выше. По кривым титрования находят точки эквивалентности.

Содержание определяемого вещества g (в г) рассчитывают по формуле:

$$g = \frac{T_{\text{мм}} \cdot l \cdot M}{M_{\text{ст}}},$$

где l — длина диаграммной ленты, мм; M, $M_{\text{ст}}$ — молярная масса эквивалента (эквивалентная) определяемого вещества и стандарта.

Работа 14. *Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов*

Определение галогенидов в их смеси основано на реакции образования малорастворимых солей серебра AgCl (ПР = $1{,}7 \cdot 10^{-10}$), AgBr (ПР = $5{,}0 \cdot 10^{-13}$), AgI (ПР = $8{,}1 \cdot 10^{-17}$). Потенциометрическое титрование проводят с сульфидсеребряным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. На кривой получают три скачка, каждый из которых соответствует последовательному образованию осадков: сначала наименее растворимого AgI, затем AgBr и AgCl. Операция титрования может быть автоматизирована с помощью автотитратора.

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.
Сульфидсеребряный ионоселективный электрод.
Хлоридсеребряный электрод сравнения.
Солевой мостик, заполненный насыщенным раствором KNO_3.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Стандартный раствор $AgNO_3$, 0,1 М.
Анализируемый раствор: смесь растворов KCl, KBr и KI.

Выполнение работы

В стакан для титрования помещают раствор анализируемой смеси и опускают индикаторный сульфидсеребряный электрод. Ячейку соединяют электролитическим ключом (солевым мостиком) с хлоридсеребряным электродом сравнения. Измеряют потенциал сульфидсеребряного электрода и приступают к титрованию раствором $AgNO_3$, прибавляя сначала порции по 1 мл, затем по 0,1 мл и вблизи точки эквивалентности по одной капле титранта, непрерывно перемешивая раствор и измеряя потенциал электрода. После первого резкого скачка потенциала продолжают титрование бромид-ионов, затем хлорид-ионов. Содержание иодид-, бромид- и хлорид-ионов в анализируемом растворе рассчитывают по обычным формулам титриметрического анализа.

4.4. Вольтамперометрия

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

4.4.1. Общая характеристика метода

В вольтамперометрии используют два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Если в качестве рабочего выбран электрод с постоянно обновляющейся поверхностью, например ртутный капающий электрод, то метод анализа называют полярографическим.

При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку осуществляется процесс, характеризуемый соотношением

$$E = E_a - E_к + IR \qquad (4.19)$$

где E — приложенное извне напряжение; E_a — потенциал анода; $E_к$ — потенциал катода; I — ток в цепи; R — сопротивление ячейки.

При вольтамперометрических измерениях в анализируемый раствор вводят индифферентный электролит в большой концентрации, чтобы $R \approx 1$ кОм. Тогда ток в цепи не превышает 10 А и падение напряжения на ячейке IR будет столь малым, что им можно пренебречь.

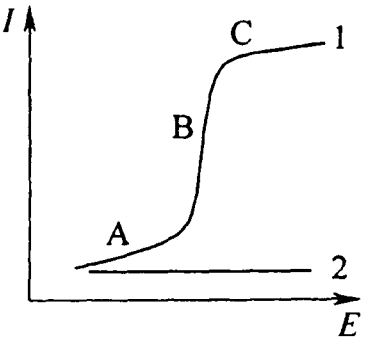


Рис. 4.12. Вольтамперная кривая в присутствии (1) и в отсутствие (2) электрохимически активного соединения

Поскольку в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение затрачивается на изменение потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измеряют относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то в этом случае $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_к$ для рабочего микрокатода. Таким образом, регистрируемая *вольтамперная кривая* $I = f(E)$ (*полярограмма*) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться (так называемые *деполяризаторы*), то при наложении на ячейку линейно меняющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) получаемая кривая $I = f(E)$ имеет форму волны, в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома (рис. 4.12).

При низких значениях потенциала (участок А на рис. 4.12), величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный прежде всего током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей. При увеличении потенциала электрохимически активное вещество — деполяризатор вступает в электрохимическую реакцию на электроде и в результате этого ток резко возрастает (участок В). Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок С). 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 частиц деполяризатора в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют предельным диффузионным.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электродов и понизить сопротивление ячейки, измерения, как было указано выше, проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции с определяемым веществом (часто это реакции комплексообразования). Иногда фоновый электролит играет роль буферного раствора. Например, при полярографическом определении ионов Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} в качестве фона используют аммиачный буферный раствор, который выполняет одновременно все вышеперечисленные функции.

Вольтамперная кривая описывается уравнением Гейровского—Ильковича

$$E = E_{1/2} \pm (RT/nF)\ln(I_g - I) \qquad (4.20)$$

(знак "+" для анодного, "−" для катодного процессов),

где E и $E_{1/2}$ — потенциал в любой точке полярографической волны и на половине ее высоты, соответственно; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; I_g и I — предельный диффузионный ток и ток для выбранного значения напряжения E.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны $E_{1/2}$ является качественной характеристикой деполяризатора, в то время как предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией его в объеме раствора. Эта зависимость при использовании ртутного капающего микроэлектрода выражается уравнением Ильковича:

$$I_g = 607\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, \tau^{1/6}\, C \qquad (4.21)$$

или

$$I_g = KC \qquad (4.22)$$

где D — коэффициент диффузии деполяризатора, $см^2/с$; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за секунду, г/с; τ — время жизни ртутной капли, с; C — объемная концентрация деполяризатора, моль/л.

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

$$I_g = S\, n\, F\, D\, C/\delta \qquad (4.23)$$

где S — площадь микроэлектрода, $см^2$; δ — толщина диффузионного слоя, см.

Если в растворе присутствует несколько электрохимически активных соединений, на полярограмме наблюдается соответствующее число волн (рис. 4.13). Потенциалы полуволн и значения предельных диффузионных токов, зарегистрированных на такой полярограмме, совпадают с аналогичными величинами, полученными для растворов индивидуальных соединений такой же концентрации.

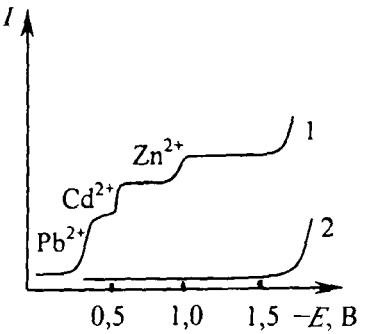


Рис. 4.13. Полярограмма раствора, содержащего ионы Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} на фоне 1 М раствора KCl (1); полярограмма фона (2)

Полярограммы могут быть искажены за счет полярографических максимумов — резкого возрастания тока выше его предельного значения с последующим спадом. Причины возникновения максимумов различны, и могут быть связаны с неравномерной поляризацией ртутной капли и тангенциальным движением ее поверхности, что приводит к дополнительному перемешиванию раствора. Такого рода максимумы можно устранить введением в полярографический раствор ПАВ: красителей (метиловый красный, фуксин и др.), высокомолекулярных соединений (агар-агар, желатин). ПАВ адсорбируются на поверхности ртутной капли, изменяя ее поверхностное натяжение, и тем самым устраняют неравномерное движение приповерхностных слоев. Кроме того, на полярограммах возникают кислородные максимумы: растворенный в анализируемом растворе кислород восстанавливается на ртутном электроде в две стадии

$$O_2 \xrightarrow{+2\bar{e} + 2H^+} H_2O_2 \xrightarrow{+2\bar{e} + 2H^+} 2H_2O$$

образуя две волны на полярограммах соответственно при −0,1 и −0,9 В. Интерпретация полярограммы, осложненной волнами восстановления кислорода, затруднительна, поэтому перед полярографированием из анализируемого раствора кислород удаляют, продувая анализируемый раствор азотом или аргоном, в щелочных средах можно использовать кристаллический Na_2SO_3. При анализе водных растворов достаточна 5—10-минутная деаэрация, растворы в органических растворителях деаэрируют в течение 25—30 мин. Полярографирование анализируемого раствора следует проводить после анализа фонового электролита и удаления из него кислорода: на полярограмме должны отсутствовать какие-ли-

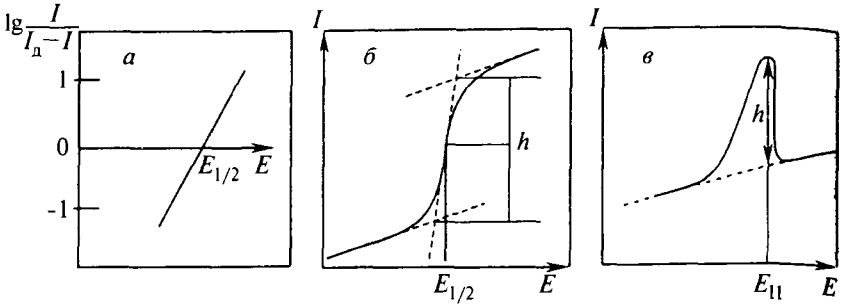


Рис. 4.14. Определение потенциала полуволны (*а*) и измерение высоты волн (*б*) и пика (*в*) на вольтамперной кривой

бо волны вплоть до потенциала разложения фонового электролита. При расшифровке полярограммы на ней определяют потенциал полуволны $E_{1/2}$ или потенциал пика $E_п$ и высоту волны или пика h.

Качественный полярографический анализ. Величина $E_{1/2}$ служит качественной характеристикой полярографически активного вещества, ее можно определить графически, как показано на рис. 4.14. Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчетным путем, используя уравнение полярографической волны Гейровского—Ильковича (4.20). На участке полярограммы, соответствующем образованию волны, для разных значений E определяют ток I, измеряют значение предельного диффузионного тока I_g, вычисляют отношение $I/(I_g - I)$. Очевидно, что при $I = (I_g/2)$ это отношение равно 1, а его логарифм равен 0. Строят график в координатах "$\lg I/(I_g - I)$ — напряжение", представляющий собой прямую линию, отсекающую на оси потенциалов величину $E_{1/2}$. Тангенс угла наклона этой прямой $n/0{,}059$ определяется числом электронов, принимающих участие в электрохимической реакции.

Найденное таким образом значение $E_{1/2}$ с учетом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполяризатор. При этом следует иметь в виду, что восстановление (окисление) многозарядных частиц может происходить ступенчато, давая несколько волн на полярограмме. Кроме того, если $E_{1/2}$ различных ионов близки между собой, их волны на полярограмме сливаются.

При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод "свидетеля": после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в электролизер поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, высота полярографической волны (пика) увеличивается, при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электро-

лита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов: наиболее эффективными оказываются комплексообразующие электролиты.

Количественный полярографический анализ. Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является предельный диффузионный ток или высота волны (пика), которая в соответствии с уравнением (4.20) является линейной функцией концентрации. Измерение высоты полярографической волны или пика проводят, как показано на рис. 4. 14.

Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих способов. Во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора, условия полярографирования стандартных и анализируемого растворов должны быть одинаковыми.

В способе стандартов полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор последовательно. Для одних и тех же условий анализа выполняется соотношение:

$$C_X = C_{ст} h_X / h_{ст} \qquad (4.24)$$

где C_X и $C_{ст}$ — концентрация анализируемого и стандартного растворов, соответственно; h_X и $h_{ст}$ — высота волны на полярограммах этих растворов.

По способу градуировочного графика регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов, строят градуировочный график в координатах "высота пика — концентрация", по которому для найденного значения h_X определяют $h_{ст}$.

Способ добавок может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость $h - C$. Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_X (концентрация C_X). На полярограмме измеряют h_X. Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем стандартного раствора $V_{ст}$ (концентрация $C_{ст}$), предпочтительно, чтобы $V_X \gg V_{ст}$ и $C_X < C_{ст}$. Измеряют на полярограмме высоту волны h. Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора.

$$C_X = \frac{C_{ст}}{(h/h_X)[(V_{ст} + V_X)/V_{ст}] - (V_X/V_{ст})} \qquad (4.25)$$

Для количественных измерений удобно выбирать $V_X = 9$ мл, $V_{ст} = 1$ мл, тогда уравнение (4.25) упрощается:

$$C_X = \frac{C_{ст}}{10(h/h_X) - 9} \qquad (4.26)$$

Полярография комплексных соединений. При полярографировании растворов, содержащих несколько катионов металлов с близкими значениями $E_{1/2}$, регистрируемая полярограмма непригодна для количественного анализа, поскольку волны накладываются друг на друга. В ряде случаев такие волны можно "раздвинуть", используя подходящие комплексообразующие реагенты.

В результате комплексообразования изменяется природа деполяризатора — электрохимическому восстановлению (или окислению) подвергается не свободный (гидратированный) ион металла, а комплексный. Потенциал полуволны восстановления комплексного иона более отрицателен, чем потенциал полуволны восстановления свободного иона, так как при восстановлении иона металла должен предварительно разрушиться комплекс, что связано с затратой энергии. Различия в значениях $E_{1/2}$ комплексного иона металла и свободного иона тем больше, чем больше константа устойчивости β комплекса, о чем свидетельствуют, например, такие данные:

	Cd^{2+} (0,1 M KNO_3)	$Cd(SCN)_4^{2-}$	CdI_4^{2-}	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$Cd(CN)_4^{2-}$
lgβ	—	3,00	6,10	6,56	17,10
$E_{1/2}$, В	−0,58	−0,66	−0,80	−0,81	−1,16

Для комплекса, образующегося в соответствии с уравнением

$$M + pL \rightleftarrows ML_p$$

потенциал полуволны $E_{1/2}$ связан с концентрацией и числом (p) лигандов уравнением:

$$E_{1/2_{ML_p}} = E_{1/2_M} - RT/nF \cdot \ln\beta - RT/nF \cdot \ln[L]^p \qquad (4.27)$$

Это уравнение может быть использовано для расчета констант устойчивости комплексов, если лиганд взят в избытке, концентрация его поддерживается постоянной и тем самым обеспечивается постоянство состава комплекса. Согласно уравнению (4.27), зависимость потенциала полуволны $E_{1/2}$ комплекса от логарифма концентрации лиганда должна быть линейной. Из углового коэффициента прямой, описывающей эту зависимость, можно определить число лигандов в составе комплекса.

Полярография органических соединений. Полярографирование органических соединений позволяет не только идентифицировать их и количественно определять, но и решать целый ряд задач из области теоретической и прикладной органической химии: оценить СН-кислотность углеводородов, влияние

заместителей на свойства соединений, определить потенциалы ионизации, константы скорости гидролиза, протонизации и др.

В электрохимическом процессе может участвовать отдельная функциональная группа органического соединения (восстановление, например нитрогруппы) или в процесс может быть вовлечена система сопряженных связей молекул в целом (восстановление ароматических углеводородов). Поскольку распределение электронной плотности по электрохимически активной функциональной группе связано со структурой и природой всей молекулы, потенциал $E_{1/2}$ не является величиной строго постоянной и для аналитических целей используется редко. По сдвигу $E_{1/2}$ можно получить информацию о строении и реакционной способности органических соединений. Для полярографических количественных определений органических соединений используют зависимость предельного диффузионного тока от концентрации (уравнение 4.22).

При полярографировании органических соединений возникает ряд трудностей, связанных с подбором растворителя и фонового электролита. В качестве индифферентного электролита используют LiCl, $LiClO_4$, соли тетраалкиламмония, обеспечивающие рабочую область потенциалов до −2,5 В и выше в зависимости от растворителя. При выборе растворителя учитывают его растворяющую способность, диэлектрическую проницаемость и протогенные свойства, поскольку большая часть органических соединений восстанавливается на катоде с участием протонов. Этим требованиям отвечают диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, тетрагидрофуран и др.

Полярографическую активность проявляет небольшая часть органических соединений. Целые классы соединений (амины, гидроксисоединения, непредельные углеводороды без сопряжения между двойными связями, предельные углеводороды и др.) не восстанавливаются на ртутном капающем электроде и полярографических волн не дают, или восстанавливаются в далекой отрицательной области потенциалов, не доступной для анализа. Для определения такого типа соединений используют косвенные приемы: путем предварительных реакций комплексообразования, галогенирования, окисления и других переводят их в полярографически активные формы, используют эффект количественного влияния этих соединений на условия полярографирования других веществ. Такие приемы позволяют проводить полярографический анализ органических соединений различных классов: алифатических углеводородов с сопряженными двойными и тройными связями, пероксидов, гидропероксидов, фенолов, галогенпроизводных, альдегидов, кетонов, азометинов, аминов, нитросоединений, карбоновых кислот, серосодержащих соединений, гетероциклических соединений, полимеров и др.

Разновидности вольтамперометрических методов. Помимо описанного классического полярографического метода анализа существуют другие разновидности вольтамперометрии, которых в настоящее время насчитывается несколько десятков. Развитие этих методов анализа вызвано требованиями повышения избирательности, снижения предела определения, улучшения воспроизводимости.

В рассмотренном классическом полярографическом методе рабочим электродом служит ртутный капающий электрод, анализируемый раствор в ходе измерений не перемешивается, миграционные токи устраняются добавкой фонового электролита, время изменения потенциала от заданного начального значения до конечного поддерживается намного большим, чем период капания ртути. В течение жизни одной капли потенциал изменяется незначительно и, таким образом, полярограмма отражает зависимость "постоянный потенциал — ток".

В методе вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала изменение всего интервала потенциалов происходит с большой скоростью (до нескольких сотен вольт в секунду) в течение жизни одной капли, размер которой за это время увеличивается незначительно. Такой электрод можно рассматривать как стационарный, на котором происходит непрерывное изменение потенциала. Для регистрации вольтамперных кривых в условиях больших скоростей развертки потенциала используют осциллограф, поэтому метод называется *осциллополярографическим.* В качестве регистратора кривых служит малоинерционный самописец или цифровой дисплей.

В отличие от классической S-образной полярограммы (см. рис. 4.12), вольтамперная кривая для полярографии с линейной разверткой потенциала характеризуется пиком (рис. 4.15 *а*): при наложении на ячейку быстро изменяющегося потенциала ток начинает возрастать, достигает максимального значения, затем уменьшается за счет истощения приэлектродного слоя полярографически активным веществом. Потенциал пика является качественной характеристикой деполяризатора, ток пика — функцией концентрации деполяризатора, зависящей также от скорости изменения потенциала.

Достоинством вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в сравнении с классической постояннотоковой полярографией является более высокая чувствительность и лучшая разрешающая способность.

В варианте *переменнотоковой вольтамперометрии* на обычную развертку потенциала налагается переменное напряжение небольшой амплитуды, периодически изменяющееся по форме синусоидальной, треугольной, квадратной, пилообразной волны. В этом

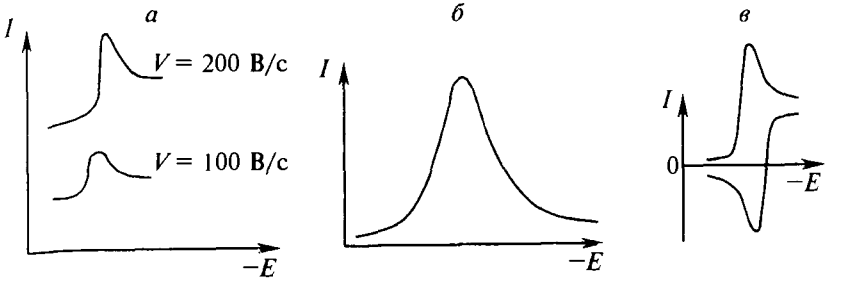


Рис. 4.15. Вольтамперные кривые в режиме вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения (*а*), циклической (*б*), переменнотоковой (*в*)

случае полярограмма отражает зависимость переменного тока от постоянного потенциала (рис. 4.15 *б*).

Режим изменения потенциала можно задать таким образом, что при достижении определенного значения потенциала направление развертки меняется на обратное. В этом случае продукт восстановления, образованный при прямом направлении развертки, если он устойчив и электрохимическая реакция обратима, окисляется до исходной формы при обратном изменении направления потенциала. Соответствующие этим условиям вольтамперные кривые состоят из двух ветвей — катодной и анодной (рис. 4.15 в). Такой вариант метода называется *циклической вольтамперометрией.*

Высокую чувствительность при определении катионов металлов (до 10^{-10} моль/л) имеет метод *анодной инверсионной вольтамперометрии.* При постоянном потенциале более отрицательном, чем $E_{1/2}$, ион металла из раствора восстанавливается и концентрируется на электроде, образуя либо осадок, если электрод твердый, либо амальгаму, если электрод ртутный. Этот процесс осуществляют в течение заданного времени, затем изменяют направление развертки потенциала. В результате происходит анодное растворение выделившегося металла. При этом регистрируют вольтамперную кривую в режиме линейной развертки напряжения, переменнотоковом или другом, описанном выше (рис. 4. 16).

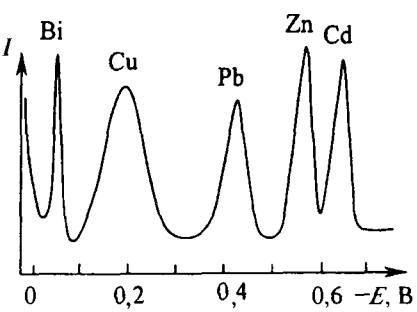


Рис. 4.16. Переменнотоковая инверсионная вольтамперная кривая (медленно капающий ртутный электрод в 1 М растворе HCl)

В инверсионной вольтамперометрии используют трехэлектродную ячейку, в качестве рабочего электрода чаще всего служит ртутный медленно капающий электрод, висячая ртутная капля или пленочный электрод. Подложкой для пленочного электрода может быть платина, серебро, угольный или графитовый стержень. Пленку ртути наносят предварительно путем электролиза раствора нитрата ртути(II) при потенциале −0,2 В. Более прост в реализации прием, когда к анализируемому раствору добавляют $Hg(NO_3)_2$ и проводят одновременное осаждение ртути и определяемого металла. В ряде случаев рабочий электрод делают вращающимся (это возможно только для твердого электрода). Количество вещества, сконцентрированного на таком электроде и определяющего значение тока анодного пика на полярограмме, зависит от концентрации деполяризатора в объеме раствора и продолжительности электролиза:

$$I = \text{const}\sqrt{\omega} \cdot C t V \qquad (4.28)$$

где ω — частота вращения электрода при накоплении вещества, об/с; t — продолжительность электролиза, с; V — скорость изменения поляризующего напряжения, В/с.

Аналитические возможности метода вольтамперометрического анализа очень широки. Метод используют для определения неорганических и органических соединений различного состава. Вольтамперометрию используют также для анализа расплавов электролитов.

Интервал определяемых концентраций 10^{-2}—10^{-6} моль/л, нижний предел определения в методе с линейной разверткой напряжения и в переменнотоковой полярографии достигает 10^{-8} моль/л и в инверсионной вольтамперометрии — 10^{-9} моль/л. При определении малых концентраций относительная погрешность не превышает 3%. Метод достаточно избирателен: разрешающая способность по потенциалам (полярографические волны не сливаются) в классической полярографии составляет 100—150 мВ, в переменнотоковой и полярографии с линейной разверткой напряжения равна 30—50 мВ. Разрешающая способность может быть увеличена, если регистрировать кривую $\Delta I/\Delta E = f(E)$. При этом на полярограмме при $E_{1/2}$ наблюдается максимум, высота которого пропорциональна концентрации. Дополнительного разделения полярографических волн можно достичь, используя в качестве фонового электролита комплексообразующий реагент. Например, раздельное определение ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в смеси на фоне 1 М раствора KCl затруднительно ($E_{1/2}$ = −1,2 и −1,1 В соответственно), тогда как на фоне 1 М раствора KSCN эти значения изменяются до −1,3 и −0,7 В. Метод быстр в исполнении: единичные из-

мерения занимают несколько минут и могут быть повторены для одного и того же раствора многократно (практически истощения деполяризатора в растворе не происходит). Ограничения метода полярографического анализа связаны с использованием ртутного электрода.

4.4.2. Аппаратура

Электролитическая ячейка (электролизер), используемая в вольтамперометрии, представляет собой сосуд вместимостью 1—50 мл с погруженными в него рабочим электродом и электродом сравнения. Электролитическим сосудом может служить обычный химический стакан или сосуд специальной конструкции (рис. 4.17), предназначенный для работы без контакта с атмосферой. Электроды выбирают с таким расчетом, чтобы плотность тока на них существенно различалась: на рабочем электроде плотность тока должна быть велика, на электроде сравнения — ничтожно мала. В этом случае поляризоваться будет только рабочий электрод и, соответственно только на нем будут происходить электрохимические процессы восстановления или окисления ионов из раствора. По сравнению с поверхностью электрода сравнения рабочий электрод, как правило, имеет очень малую поверхность — это микроэлектрод. Он может быть изготовлен из твердого материала (Pt, Ag, Au, графит специальной обработки и др.), широкое применение получил микроэлектрод в виде ртутной капли, вытекающей из капилляра.

Ртутный капающий электрод используют при полярографическом анализе веществ, восстанавливающихся в области потенциалов $+0{,}2 \div -1{,}9$ В относительно насыщенного каломельного электрода. Из стеклянного резервуара по гибкому шлангу ртуть поступает в стеклянный капилляр, из которого со скоростью, регулируемой высотой ртутного столба и диаметром капилляра (1—10 капель в 1 с), подается в анализируемый раствор (рис. 4.18).

Достоинствами ртутного капающего электрода являются постоянно обновляющаяся поверхность ртутной капли и высокое перенапряжение выделения водорода, позволяющее электрохимически восстанавливать на таком электроде ионы металлов, расположенные

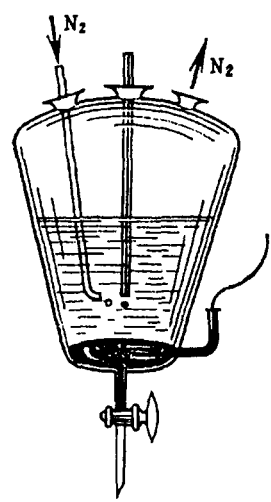


Рис. 4.17. Электролитическая ячейка для вольтамперометрических измерений



Рис. 4.18. Ртутный капающий электрод

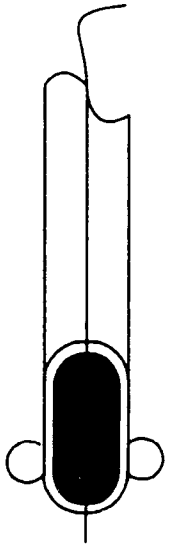


Рис. 4.19. Твердый индикаторный электрод

в ряду напряжений левее водорода. Однако работа с таким электродом требует тщательного соблюдения всех мер, предусмотренных правилами техники безопасности при работе со ртутью: электролизер с ртутным капающим электродом должен быть установлен в эмалированную или пластмассовую кювету; во время работы металлическая ртуть должна находиться в плотно закрытых сосудах или под слоем водного раствора, так как пары ртути очень токсичны; при случайном разбрызгивании капли ртути следует немедленно собрать амальгамированными медными пластинками, а загрязненную поверхность обработать 20%-ным раствором $FeCl_3$, затем смыть водой; отработанную ртуть необходимо хранить в толстостенных банках; категорически запрещается выливать ртуть в раковину!

Твердые электроды с точки зрения работы с ними более удобны и безопасны, чем ртутные, но область их использования ограничена. Так, платиновый электрод пригоден для работы при более положительных значениях потенциала, чем ртутный, граница отрицательных значений потенциала определяется существенно меньшим значением потенциала выделения водорода из водных растворов. Твердые электроды представляют собой проволочки или стержни, запаянные в стеклянные трубки (рис. 4.19). Рабочая поверхность такого электрода приблизительно равна 0,2 $см^2$. Твердые электроды во время работы приводятся во вращение мотором. Каждый раз перед началом работы такой электрод следует промывать раствором HNO_3 (1:1), а затем многократно водой.

Электродом сравнения может быть слой ртути с большой поверхностью, который находится непосредственно на дне электролитического сосуда. Такой электрод сравнения называют внутренним. Внешний электрод сравнения (каломельный, хлоридсеребряный и др.) электролитическим ключом соединяется с анализируемым раствором. Потенциал внутреннего электрода сравнения подвержен влиянию состава анализируемого раствора, тогда как для

внешнего электрода он остается неизменным.

В условиях вольтамперометрических измерений ток, протекающий через электролитическую ячейку, зависит от потенциала рабочего электрода, который измеряется относительно электрода сравнения, имеющего постоянный потенциал. Чтобы избежать влияния сопротивления раствора на потенциал рабочего электрода, используют трехэлектродную систему. Дополнительный вспомогательный электрод (обычно платиновый) сводит к минимуму влияние омического падения напряжения в растворе. В трехэлектродной ячейке через электрод сравнения ток не протекает.

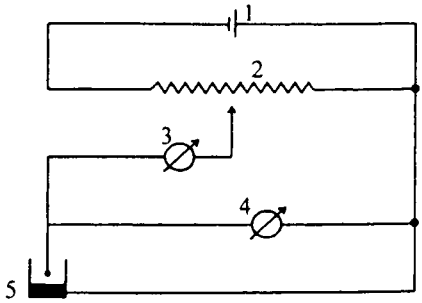


Рис. 4.20. Принципиальная схема вольтамперометрической установки:
1 — источник постоянного тока; 2 — реохорд; 3 — гальванометр; 4 — вольтметр; 5 — электролитическая ячейка

Вольтамперометрическая установка включает, кроме электролизера, устройство, поляризующее электроды постоянно изменяющимся напряжением, регистратор кривых "ток — напряжение" или чувствительный гальванометр. Принципиальная схема вольтамперометрической установки изображена на рис. 4.20.

Основные узлы полярографа — электролитическая ячейка, блок питания и блок-регистратор вольтамперной кривой. В полярографах различных типов напряжение плавно изменяющееся с определенной скоростью (до нескольких сотых вольта в 1 с) подается на ячейку от механического делителя напряжения. Возникающий в ячейке ток после соответствующих преобразований регистрирует специальное устройство.

Вопросы и задачи

1. На использовании каких электрохимических процессов основаны вольтамперометрические методы анализа?

2. Какие требования предъявляют к электродам в вольтамперометрических методах анализа?

3. Укажите достоинства и недостатки ртутного капающего, пленочного ртутного, платинового электродов.

4. Объясните форму вольтамперной кривой.

5. Какие параметры вольтамперной кривой характеризуют природу деполяризатора, его концентрацию?

5. Каким уравнением описывается полярографическая волна?

7. Каковы причины аномальных полярограмм? Как устранить аномалии?

8. Каким уравнением связаны предельный диффузионный ток и концентрация деполяризатора?

9. Какую роль в вольтамперометрических измерениях играет фоновый электролит ? Как его выбирают?

10. Каким способом может быть выполнен количественный полярографический анализ?

11. Какие приемы используют для увеличения чувствительности и разрешающей способности вольтамперометрических методов анализа?

12. Чем различаются методы классической полярографии, вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, переменнотоковой и инверсионной вольтамперометрии?

13. Каковы особенности вольтамперометрического анализа комплексных соединений, органических соединений?

14. Пользуясь таблицей потенциалов полуволн, имеющейся в справочнике, предложите фоновый электролит для полярографического определения следовых количеств Pb, Cu, Cd, Bi, Fe, Ag в чистом Zn.

15. В 0,1 М растворе KNO_3 восстановление ионов Co^{2+} ($n = 2$) происходит при $E_{1/2} = -0{,}578$ В (насыщенный каломельный электрод). При введении в этот раствор водного аммиака $E_{1/2}$ сдвигается в более отрицательную область потенциалов. Определите состав разряжающего комплекса и константу его устойчивости по результатам измерения потенциала полуволны $E_{1/2}$ в присутствии различных концентраций NH_3 (не связанного в комплекс):

C_{NH_3}, М	0,00	0,13	0,28	0,45	0,56	0,83	1,23	1,70
$E_{1/2}$, В	0,578	0,679	0,719	0,743	0,754	0,774	0,794	0,801

16. При полярографическом восстановлении ионов Cu^{2+} в 1 М растворе KNO_3 вводили различные количества диэтилентриамина (ДЭТА), при этом получены значения $E_{1/2}$:

$C_{ДЭТА}$, М	0,00	0,02	0,04	0,10	0,20	0,40	1,00
$E_{1/2}$, В	+0,16	−0,504	−0,520	−0,542	−0,559	−0,575	−0,602

Определите состав комплекса Cu^{2+} с ДЭТА, оцените константу устойчивости этого комплекса.

17. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ восстановления ионов Ni^{2+} в 0,1 М растворе $NaClO_4$ равен −1,02 В, а в растворе, содержащем ионы Ni^{2+}, 0,1 М $NaClO_4$ и 0,1 М этилендиамина (ЭДА) $E_{1/2} = -1{,}60$ В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса, полагая, что его состав соответствует формуле $[Cu(ЭДА)_3]^{2+}$.

18. При полярографировании 10 мл насыщенного раствора соответствующей соли на фоне 1 М раствора KNO_3 зарегистрированы следующие значения предельного тока:

Соль	PbI_2	PbF_2	$PbCl_2$	$PbSO_4$
I_X, мкА	2,00	5,02	43,20	0,34

При полярографировании 10 мл стандартного 0,0055 М раствора, содержащего ионы Pb^{2+}, в этих же условиях предельный ток равен 15 мкА. По этим данным рассчитайте ПР указанных солей свинца(II).

19. При полярографировании 10 мл насыщенного раствора $PbBr_2$ на фоне 1 М раствора KNO_3 зарегистрировали катодную волну, для которой предельный ток равен 36,1 мкА. При полярографировании в таких же условиях $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ М стандартного раствора ионов Pb^{2+} предельный ток составил 15,01 мкА. Рассчитайте $ПР_{PbBr_2}$.

20. По результатам полярографических определений рассчитайте концентрацию ионов Co^{2+} (мг/л) в анализируемом растворе:

	I, мкА
1) 30 мл 0,2 М KNO_3, 20 мл H_2O	19,2
2) 30 мл 0,2 М KNO_3, 10 мл H_2O, 10 мл анализируемого раствора	40,0
3) 30 мл 0,2 М KNO_3, 10 мл анализируемого раствора, 10 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М стандартного раствора Co^{2+}	62,5

21. Навеску 0,1 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл довели водой до метки. Аликвотную часть (5 мл) этого раствора разбавили фоновым электролитом до объема 25 мл. При полярографировании полученного раствора зарегистрировали волну высотой 35,5 мм. Полярографирование 0,5 мл стандартного раствора Cu^{2+} ($T = 0{,}000064$ г/мл) после разбавления фоном до объема 25 мл дало волну высотой 30 мм. Вычислите процентное содержание меди в стали.

22. Навеску полупроводникового сплава (5,00 г), содержащего In, Cd, Sn, Pb, растворили в кислоте и после соответствующей обработки довели объем раствора в мерной колбе до 25 мл. Аликвотную часть (1 мл) этого раствора разбавили фоновым электролитом до объема 25 мл. При полярографировании получили волны следующей высоты: $h_{In} = 90$ мм, $h_{Cd} = 25$ мм, $h_{Sn} = 42$ мм, $h_{Pb} = 115$ мм. Результаты полярографирования стандартных растворов после разбавления 0,5 мл их фоновым раствором до объема 25 мл следующие:

Ион	In^{3+}	Cd^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}
$C_{ст} \cdot 10^{-3}$, г/мл	1,80	1,01	1,10	1,70
h, мм	90	40	25,5	95

Определите процентное содержание компонентов в полупроводниковом сплаве.

23. Навеску минерала 0,2325 г, содержащего Al, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили в мерной колбе водой до 100 мл. При полярографировании 10 мл этого раствора высота волны оказалась равной 6,15 мм. После прибавления 0,5 мл стандартного раствора Al^{3+} (T = 0,000027 г/мл) высота волны возросла до 7,00 мм. Определите процентное содержание Al_2O_3 в минерале.

Практические работы

Методика анализа вольтамперометрическим методом на полярографе любого типа сводится к выполнению следующих операций.

1. Готовят систему электродов: выбирают рабочий электрод и электрод сравнения; если используется твердый электрод, то тщательно очищают его поверхность, при работе с ртутным капающим электродом устанавливают режим капания, регулируя высоту столба ртути над капилляром.

2. Электролитическую ячейку заполняют анализируемым раствором, погружают в него рабочий микроэлектрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод.

3. Проводят деаэрацию анализируемого раствора, для этого пропускают через него азот, аргон или добавляют кристаллический сульфит натрия и аскорбиновую кислоту.

4. Соблюдая полярность, подключают электроды к соответствующим клеммам полярографа.

5. Полярограф включают в сеть и прогревают согласно рабочей инструкции.

6. Устанавливают параметры режима работы полярографа: амплитуду развертки поляризующего напряжения, начальное напряжение, скорость изменения поляризующего напряжения, чувствительность и другие параметры. Чувствительность выбирают таким образом, чтобы при потенциале, больше, чем $E_{1/2}$, на 0,2 В, высота волны составляла ~25 см.

7. Откорректировав чувствительность и установив потенциал начала поляризации, регистрируют вольтамперную кривую. Следует учитывать, что число волн на полярограмме не должно быть меньше, чем предполагаемое число полярографически активных компонентов в анализируемом растворе, но может быть больше из-за многоступенчатости электрохимического процесса. Полярограмму регистрируют несколько раз для каждого раствора.

8. Отключают электролизер от полярографа. Выключают полярограф, соблюдая последовательность выключения тумблеров на нем, указанную в паспорте к прибору. Электролизер промывают и заливают дистиллированной водой. Электрод сравнения погру-

жают в насыщенный раствор KCl, твердый электрод высушивают фильтровальной бумагой, ртутный капающий электрод оставляют в электролизере или помещают капилляр в стакан с дистиллированной водой. Сосуд с ртутью закрепляют в нижнем положении штатива или перекрывают соответствующий кран, прекращая капание ртути.

Работа 1. *Обнаружение ионов* Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}

Анализ может быть выполнен в режиме классической полярографии с использованием ртутного капающего электрода или в варианте инверсионной вольтамперометрии с квадратноволновой (или другой формы) разверткой напряжения. В последнем случае применяют трехэлектродную ячейку: графитовый или стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновый вспомогательный и хлоридсеребряный электрод сравнения. В анализируемый раствор при этом вводят $Hg(NO_3)_2$ в таком количестве, чтобы концентрация ионов Hg^{2+} была примерно 10^{-6} моль/л, а определяемых ионов около 10^{-5} моль/л.

Приборы и реактивы

Полярограф.

Электролизер.

Ртутный капающий или графитовый рабочий электрод.

Платиновый вспомогательный электрод.

Хлоридсеребряный или каломельный электрод сравнения.

Градуированные пипетки вместимостью 10 мл.

Сульфит натрия Na_2SO_3, кристаллический.

Аскорбиновая кислота.

Фоновые электролиты: аммиачный буферный раствор, 1 М раствор HCl.

Стандартные растворы: 10^{-3} М растворы $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$.

Анализируемые растворы нитратов соответствующих катионов, ~10^{-3} М.

Выполнение работы

Методом классической полярографии с использованием ртутного капающего электрода регистрируют полярограмму фонового электролита. Для этого в электролизер вносят 10 мл аммиачного буферного раствора, несколько кристаллов Na_2SO_3 и перемешивают. Опускают в раствор электроды, подключают ячейку к полярографу и регистрируют полярограмму в интервале потенциалов $-0{,}2 \div -1{,}8$ В.

Регистрируют полярограмму стандартных растворов: в электролизер вносят 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,5 мл стандартного раствора $Cd(NO_3)_2$ и полярографируют, как указано выше.

Аналогично полярографируют стандартные растворы $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$. Анализируемые растворы полярографируют при тех же условиях. Полярограммы обрабатывают графически и путем построения полулогарифмического графика (см. рис. 4.14) рассчитывают $E_{1/2}$ и число электронов, участвующих в электродном процессе. Полученное значение $E_{1/2}$ для анализируемого раствора сравнивают со справочными данными. Делают вывод о качественном составе раствора.

При выполнении анализа методом инверсионной вольтамперометрии в качестве фонового электролита используют раствор HCl. К анализируемому раствору добавляют около 0,1 г аскорбиновой кислоты (для связывания растворенного кислорода) и раствор $Hg(NO_3)_2$. После регистрации фоновой вольтамперной кривой выбирают потенциал, при котором происходит накопление на электроде продукта электрохимического восстановления. Этот потенциал будет потенциалом начала развертки: он должен быть примерно на 0,2 В менее отрицательным, чем потенциал начала разложения фонового электролита. Время задержки накопления при выбранном потенциале устанавливают экспериментально (обычно не более 1—2 мин). Все последующие процедуры выполняют в соответствии с указаниями, приведенными в описании правил работы с полярографом в первой части работы.

Работа 2. *Обнаружение ионов Pb^{2+} и Tl^{+}*

В кислых и нейтральных растворах полярографические волны восстановления ионов Pb^{2+} и Tl^{+} практически совпадают: в 1 М раствора HCl потенциал полуволны равен −0,44 В для ионов свинца(II) и −0,48 В для ионов таллия(I). В щелочной среде на полярограмме смеси появляются две раздельные волны: свинец образует гидроксокомплекс $PbO(OH)^{-}$, который восстанавливается при −0,16 В, а не связанные в комплекс ионы Tl^{+} восстанавливаются при −0,49 В.

Приборы и реактивы

Приборы, см. работу 1.
Раствор нитрата калия 0,1 М.
Гидроксид натрия, сухой.
Раствор желатины, 0,2%-ный.
Анализируемый раствор, ~10^{-3} М $Pb(NO_3)_2$ и $TlNO_3$.

Выполнение работы

В электролизер вносят 10 мл фонового раствора KNO_3, 0,2 мл анализируемого раствора и три капли раствора желатина. Раствор продувают азотом в течение 5 мин и регистрируют полярограмму. Затем в этот же раствор вносят примерно 0,5 г NaOH и после растворения пропускают азот 5 мин. Вновь регистрируют поляро-

грамму. Полярограммы обрабатывают графически и делают вывод о качественном составе раствора и возможности определения Pb^{2+} и Tl^{+} в смеси.

Работа 3. *Определение содержания ионов* Cd^{2+} *и* Zn^{2+}

Количественное вольтамперометрическое определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} можно выполнить методом классической полярографии или инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения. Условия проведения анализа по каждому из этих методов такие же, как в работе 1.

Приборы и реактивы

См. работу 1.

Выполнение работы

В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят пипеткой по 2,5 мл стандартного раствора $Cd(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$, доводят объем раствора до метки фоновым электролитом, перемешивают, наливают в электролизер, добавляют несколько кристаллов Na_2SO_3 или аскорбиновой кислоты. Опускают в раствор электроды, подключают ячейку к полярографу и регистрируют полярограмму в области потенциалов $-0{,}5 \div -1{,}8$ В. Обрабатывают полярограмму, определяя $E_{1/2,\,Cd}$, $E_{1/2,\,Zn}$, $h_{ст.\,Cd}$, $h_{ст.\,Zn}$, соответствующие концентрациям $C_{ст.\,Cd}$ и $C_{ст.\,Zn}$.

В другую мерную колбу вместимостью 50 мл вносят пипеткой 2,5 мл анализируемого раствора, доводят объем раствора до метки фоновым электролитом, перемешивают и наливают в электролизер. Опускают в раствор электроды и полярографируют так же, как стандартные растворы. На полярограмме определяют h_{Cd}, h_{Zn} при тех же значениях, что и для стандартных растворов, и, учитывая разбавление, рассчитывают концентрацию ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} по формуле:

$$C_{Cd} = C_{ст.\,Cd}(h_{Cd}/h_{ст.\,Cd})(V/V_{Cd})$$
$$C_{Zn} = C_{ст.\,Zn}(h_{Zn}/h_{ст.\,Zn})(V/V_{Zn}),$$

где V — вместимость мерной колбы; V_{Cd} и V_{Zn} — объемы исходных стандартных растворов.

Работа 4. *Определение тиокарбамида методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала*

При измерениях методом классической полярографии тиокарбамид не дает катодных волн восстановления. На полярограммах с линейной разверткой потенциала, регистрируемых при анализе щелочных растворов тиокарбамида, наблюдается катодный пик, высота которого определяется содержанием тиокарбамида в растворе и зависит от потенциала начала поляризации ртутного

электрода. Электродный процесс обусловлен взаимодействием тиокарбамида с ионами ртути. Конечный продукт взаимодействия HgS или HgS_2^{2-} накапливается на поверхности ртутной капли и при больших скоростях изменения поляризующего напряжения восстанавливается в катодном цикле

$$HgS + 2e^- \rightarrow Hg + S^{2-}$$

В условиях классической полярографии (использование небольших скоростей изменения поляризующего напряжения) деполяризатор уносится с ртутной каплей, не успевая восстановиться. Присутствующий в растворе кислород не мешает определению.

Приборы и реактивы

Полярограф.

Электролизер.

Ртутный капающий электрод.

Хлоридсеребряный или каломельный электрод.

Мерная колба вместимостью 50 мл.

Градуированная пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор гидроксида калия, 1 М.

Стандартный раствор тиокарбамида, 10^{-2} М.

Анализируемый раствор тиокарбамида, ~10^{-3} М.

Выполнение работы

В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят пипеткой 5 мл исследуемого раствора, 25 мл фонового электролита, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переносят пипеткой в электролизер 9 мл приготовленного раствора и регистрируют полярограмму. Измеряют потенциал и высоту пика (h_X). Пипеткой добавляют в электролизер 1 мл стандартного раствора тиокарбамида, перемешивают, регистрируют полярограмму, измеряют высоту пика (h). Концентрацию тиокарбамида в исследуемом растворе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{ст}V}{[h(V_X + V_{ст})/(h_X V_{ст}) - (V_X/V_{ст})]V'} = \frac{C_{ст}V}{[(10h/h_X) - 9]V'}$$

где V — вместимость мерной колбы; V' — начальный объем исследуемого раствора, взятый для анализа (5 мл); V_X — объем анализируемого раствора в электролизере (9 мл); $V_{ст}$ — объем добавляемого стандартного раствора тиокарбамида (1 мл).

Определение повторяют несколько раз, изменяя объем добавляемого стандартного раствора.

Работа 5. *Определение серебра методом инверсионной вольтамперометрии*

При определении ионов серебра в разбавленных растворах (до 10^{-5} М) проводят предварительное электронакопление металлического серебра на поверхности графитового электрода, затем анодное растворение серебра при изменении потенциала. Максимальный ток электрорастворения серебра является линейной функцией концентрации ионов Ag^+ в растворе. Анализу не мешают значительные количества Cu^{2+}, поэтому метод можно применять для определения серебра в меди и медных сплавах. При полярографировании следует использовать выносной электрод сравнения во избежание попадания ионов Cl^- в анализируемый раствор.

Приборы и реактивы

Полярограф любой модели.
Магнитная мешалка.
Электролизер.
Графитовый электрод.
Хлоридсеребряный электрод сравнения.
Электролитический ключ, заполненный 1 М раствором KNO_3.
Очищенный азот.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор нитрата калия, 1 М (фоновый электролит).
Стандартный раствор нитрата серебра, 10^{-3} М.
Анализируемый раствор нитрата серебра, ~10^{-4} М.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки 1 М раствором нитрата калия и тщательно перемешивают. Пипеткой переносят 9 мл этого раствора в электролизер, погружают в раствор графитовый электрод и электролитический ключ, который через промежуточный раствор KNO_3 осуществляет контакт с электродом сравнения. Раствор деаэрируют 5—7 мин током азота и проводят электролиз при перемешивании раствора при потенциале 0,00—0,05 В в течение 10 мин. Прекращают перемешивание и через 20—50 с регистрируют анодную полярограмму при изменении потенциала от значения потенциала накопления до +0,4 В, фиксируя максимум тока растворения серебра при +0,3 В.

Затем, не извлекая графитовый электрод из анализируемого раствора, устанавливают потенциал +0,4 В и в течение 2—3 мин проводят электрорастворение серебра с поверхности электрода. Проверяют полноту очистки, задав амплитуду изменения потенциала 0,00—0,40 В: отсутствие анодного пика свидетельствует о

полной очистке графитового электрода и пригодности его к дальнейшим определениям.

Содержание ионов Ag^+ в анализируемом растворе определяют методом добавок. Для этого в электролизер с анализируемым раствором с помощью пипетки вносят 1 мл стандартного раствора $AgNO_3$ и повторяют стадии накопления и растворения, строго соблюдая указанные выше условия.

Содержание серебра в исходном растворе с учетом разбавления рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Работа 6. *Определение содержания никеля и кобальта при совместном присутствии*

Кобальт и никель — элементы с близкими химическими свойствами, всегда присутствуют совместно в рудах, минералах, сталях, сплавах, шлаках и других природных и технических материалах. Как правило, методики определения содержания никеля и кобальта предусматривают предварительное их разделение.

Так как потенциалы восстановления ионов этих металлов близки, то полярографирование растворов, содержащих Co^{2+} и Ni^{2+} (гидроксокомплексы), дает одну общую волну. Введение комплексообразующих реагентов позволяет раздвинуть потенциалы восстановления и получить раздельные полярографические волны: ионы никеля восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах, чем ионы кобальта.

Цель данной работы — изучение влияния различных комплексообразующих реагентов на потенциалы восстановления ($E_{1/2}$) никеля и кобальта, выбор на основе этого оптимальных условий полярографирования, определение содержания никеля и кобальта в анализируемом образце. Используя литературные данные и результаты проведенного эксперимента, устанавливают корреляционную зависимость между потенциалами полуволн восстановления и константами устойчивости соответствующих комплексов.

Приборы и реактивы

Полярограф.

Электролизер.

Ртутный капающий или пленочный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Химический стакан вместимостью 50 мл.

Градуированные пипетки общей вместимостью 10 мл.

Мерные колбы вместимостью 100 и 50 мл.

Сульфит натрия, кристаллический.

Раствор HCl (1:1).

Фоновые растворы: аммиачный буферный раствор (1 М NH_4OH + + 1 М NH_4Cl), 1 М раствор хлорида калия, 1 М раствор роданида калия, 1 М раствор сегнетовой соли (калий-натрий тартрат).

Стандартные растворы сульфатов никеля и кобальта, ~10^{-2} М.

Анализируемые растворы сульфатов никеля и кобальта, ~10^{-3} М.

Выполнение работы

Выбор фонового электролита. В мерную колбу вместимостью 50 мл с помощью пипетки вносят 5 мл стандартного раствора $NiSO_4$ и 5 мл стандартного раствора $CoSO_4$, добавляют 2 г кристаллического Na_2SO_3, доводят объем раствора до метки фоновым электролитом и тщательно перемешивают. Раствор переносят в электролизер и через 10—15 мин полярографируют в интервале потенциалов 0,4—1,4 В. По полярограммам определяют $E_{1/2}$ и данные заносят в таблицу:

Фоновый электролит	$E_{1/2}$		$\Delta E_{1/2}$
	Ni^{2+}	Co^{2+}	
KCl			
$NH_4Cl + NH_4OH$			
KSCN			
$KNaC_4H_4O_6$			

На основании полученных данных для количественных определений выбирают тот раствор фонового электролита, при котором наблюдается наибольшее различие в значениях $E_{1/2}$.

Определение содержания никеля и кобальта в анализируемом образце. Навеску анализируемого образца 1—2 г, взвешенную на аналитических весах (или анализируемый раствор), переносят в химический стакан и *в вытяжном шкафу* при нагревании на электроплитке или песчаной бане растворяют в HCl (1:1), прибавляя кислоту небольшими порциями (большого избытка кислоты следует избегать). Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Если образец полностью не растворился (например, силикатные породы), осадок отделяют фильтрованием, промывают горячей дистиллированной водой, фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают (раствор 1). По указанию преподавателя для анализа может быть использован модельный раствор, близкий по составу к техническому объекту, с содержанием никеля и кобальта примерно по 1 мг/мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл пипеткой вносят 5 мл раствора 1, добавляют 2 г кристаллического Na_2SO_3, доводят объем раствора до метки выбранным фоновым электролитом, пере-

мешивают (раствор 2). Через 10—15 мин переносят 9 мл раствора 2 в электролизер с помощью пипетки и полярографируют. На полярограмме измеряют высоты волн восстановления никеля ($h_{X,Ni}$) и кобальта ($h_{X,Co}$).

Затем к раствору в электролизере добавляют пипеткой по 0,5 мл стандартного раствора $NiSO_4$ и $CoSO_4$. (Если необходимо определить концентрацию одного из металлов, в электролизер вносят 0,5 мл стандартного раствора соли этого металла и 0,5 мл дистиллированной воды.) Вновь полярографируют, на полярограммах измеряют высоты волн восстановления никеля (h_{Ni}) и кобальта (h_{Co}). С учетом разбавления раствора рассчитывают концентрацию (в моль/л) никеля и кобальта в растворе 1 по формулам для способа добавок:

$$C_M = \frac{C_{ст.M}}{10(h_M/h_{X,M}) - 9} \cdot \frac{50}{5}$$

где C_M — концентрация соответствующего металла в растворе 1; $C_{ст.M}$ — концентрация стандартного раствора соответствующего металла.

При анализе образца руды, сплава и других материалов рассчитывают процентное содержание в нем никеля и кобальта:

$$M = \frac{C_M A \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 1000} = \frac{10 C_M A}{a}$$

где A — атомная масса соответствующего металла; a — навеска анализируемого образца.

Работа 7. *Определение малеиновой и фумаровой кислот при совместном присутствии*



Малеиновая кислота и ее изомер фумаровая кислота, как правило, в технологических объектах присутствуют совместно. Например, при синтезе полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида наряду с полиэтерификацией происходит изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую. Поэтому в полиэфирах необходимо определять содержание каждой кислоты. Титриметрические методы определения малеиновой и фумаровой кислот (в том числе с инструментальной индикацией конечной точки титрования), основанные на использовании реакций кислотно-основного взаимодействия, малопригодны, поскольку значения констант диссоциации этих кислот близки.

Являясь ненасыщенными кислотами, малеиновая и фумаровая кислоты восстанавливаются на ртутном катоде: малеиновая кислота восстанавливается при менее отрицательном потенциале

Предельный диффузионный ток и потенциал полуволны этих кислот зависят от pH по-разному.

Цель работы — изучить зависимость высоты полярографической волны и $E_{1/2}$ малеиновой и фумаровой кислот от pH на фоне аммиачного буферного раствора, выбрать оптимальное значение pH и определить содержание кислот при совместном присутствии, используя способ стандартов. На основании полученных результатов и справочных данных устанавливают корреляционную зависимость между кислотно-основными (pK_a) и полярографическими ($I_{пр}$, $E_{1/2}$) характеристиками кислот.

Приборы и реактивы

Полярограф.

Электролизер.

Ртутный капающий или пленочный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Сульфат натрия, кристаллический.

Аммиачный буферный раствор с pH 8,2 и 9,6 (pH контролируют потенциометрически).

Стандартный раствор смеси малеиновой и фумаровой кислот, содержащий по 10 мг/мл каждой кислоты.

Анализируемый раствор кислот, содержащий (5—50) мг/мл каждой кислоты.

Выполнение работы

Выбор pH буферного раствора. В две мерные колбы пипеткой вносят по 5 мл стандартного раствора, содержащего малеиновую и фумаровую кислоты, добавляют примерно 2 г Na_2SO_3, доводят объем раствора до метки аммиачным буферным раствором, тщательно перемешивают. Через 10—15 мин раствор переносят в электрохимическую ячейку и полярографируют. По полярограмме определяют потенциал полуволны ($E_{1/2}$) восстановления каждой кислоты и соответствующие высоты волн ($h_{ст}$). Данные записывают в таблицу:

Кислота	pH	$E_{1/2}$	$h_{ст}$
Малеиновая	8,2		
Фумаровая	8,2		
Малеиновая	9,6		
Фумаровая	9,6		

Для количественного определения кислот выбирают буферный раствор со значением pH, при котором волны четко раздвинуты и высоты их максимальны.

Определение содержания фумаровой и малеиновой кислот. В две мерные колбы пипеткой вносят по 5 мл анализируемого раствора, добавляют примерно 2 г Na_2SO_3, доводят объем растворов до метки аммиачным буферным раствором и тщательно перемешивают. Через 10—15 мин раствор переносят в электрохимическую ячейку и полярографируют. По полярограмме определяют высоту волны восстановления малеиновой ($h_{X,M}$) и фумаровой ($h_{X,Ф}$) кислот.

Поскольку полярографирование стандартного и анализируемого растворов проведено в одинаковых условиях, при расчете можно воспользоваться способом сравнения со стандартом:

$$C_x = \frac{C_{ст} h_x}{h_{ст}}$$

где C_x — концентрация кислоты в анализируемом растворе; $C_{ст}$ — концентрация этой кислоты в стандартном растворе.

4.5. Амперометрическое титрование

Полярографический метод может быть использован для индикации точки эквивалентности при титровании. Регистрируемым аналитическим сигналом является ток, величина которого пропорциональна концентрации полярографически активного участника химической реакции. Титрование проводят при заданном значении потенциала, соответствующем достижению предельного диффузионного тока при электрохимическом восстановлении (окислении) полярографически активного компонента.

4.5.1. Общая характеристика метода

В ходе амперометрического титрования регистрируют кривую, отражающую зависимость тока от объема добавленного титранта. Для амперометрического титрования используют химическую реакцию, отвечающую требованиям титриметрии, в ходе которой в анализируемом растворе изменяется содержание полярографически активного компонента, а, следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича (4.21), предельный ток его электрохимического восстановления или окисления. Связь между вольтамперными кривыми и кривой зависимости предельного тока от объема титранта представлена на рис. 4.21. Кривая амперометрического титрования состоит из двух линейных участков, пересечение которых соответствует точке эквивалентности. Форма кривой зависит от того, какой из компонентов химической реакции является полярографически активным (т. е. по току какого компонента проводится индикация точки эквивалентности). На

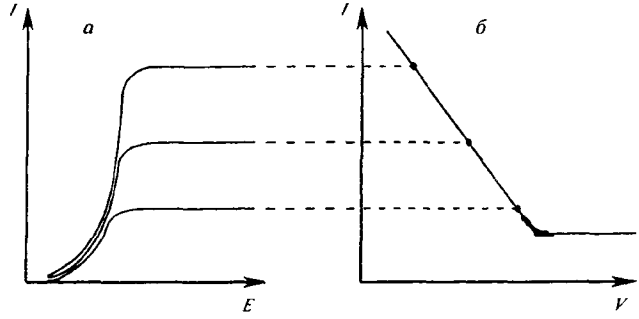


Рис. 4.21. Вольтамперные кривые (*а*) и кривая амперометрического титрования (*б*) электрохимически активного вещества

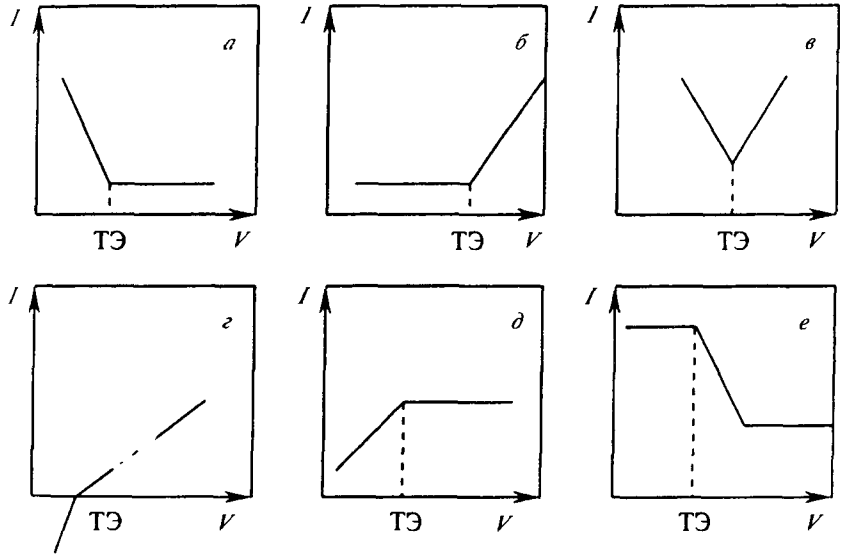


Рис. 4.22. Типы кривых амперометрического титрования (пояснения см. в табл. 4.2)

рис. 4.22 изображены основные типы кривых амперометрического титрования, а в табл. 4.2 даны пояснения и примеры титрования.

В приведенных в табл. 4.2 примерах титрования индикаторным является один электрод. Возможно амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами: в анализируемый раствор погружаются два одинаковых электрода, между которыми с помощью внешнего источника тока поддерживается небольшая разность потенциалов (10—50 мВ). Возникновение тока в ячейке связано с электрохимическими процессами, протекающими на двух электродах. Ток и форма кривой титрования зависят от обратимости катодного и анодного процессов. Например, для

полностью обратимой пары определяемого вещества, окисленная форма которого восстанавливается на катоде, а восстановленная форма окисляется на аноде, максимальный ток будет наблюдаться при соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм в объеме раствора, равном единице. При одинаковом размере и материале электродов вклад катодного и анодного процессов в величину тока одинаков: кривая титрования симметрична, до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю. Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима, после точки эквивалентности ток остается равным нулю. Если пара титранта обратима, то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия в электродном процессе пары титранта (рис. 4.23).

Примером реакции, в которой обратимая система титруется необратимой, является перманганатометрическое определение соли Мора:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Таблица 4.2. **Тип кривой в зависимости от условий амперометрического титрования**

Тип кривой, см. рис. 4.22	Химическая реакция	Электрохимическая реакция	Участник химической реакции — деполяризатор
а	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow PbSO_4\downarrow$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$	Определяемое вещество Pb^{2+}
б	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow BaCrO_4\downarrow$	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow$ $\rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Титрант CrO_4^{2-}
в	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow PbCrO_4\downarrow$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$ $CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow$ $\rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Определяемое вещество Pb^{2+} и титрант CrO_4^{2-}
г	$Fe^{2+} + VO^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow Fe^{3+} + VO^{2+}$	$Fe^{2+} - e^- \rightleftarrows Fe^{3+}$ $VO^{3+} + e^- \rightleftarrows VO^{2+}$	Определяемое вещество Fe^{2+} окисляется, титрант VO^{3+} восстанавливается
д	$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightarrow$ $\rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$	$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$	Продукт I_2
е	$Al^{3+} + 6F^- \rightarrow AlF_6^{3-}$ ($lg\beta = 19{,}84$) $Fe^{3+} + 3F^- \rightarrow FeF_3$ ($lg\beta = 2{,}91$)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	Индикаторный ион Fe^{3+}

При постоянном напряжении, например 50 мВ, до начала титрования ток в цепи не возникает, поскольку для электрохимического окисления Fe^{2+} на аноде необходимо значительно большее напряжение (примерно 1,0 В). По мере титрования в растворе накапливаются ионы Fe^{3+}, и поскольку пара Fe^{3+}/Fe^{2+} обратима (потенциал анодного окисления Fe^{2+} и катодного восстановления Fe^{3+} совпадают), достаточно минимального напряжения для прохождения электродного процесса на катоде и аноде:

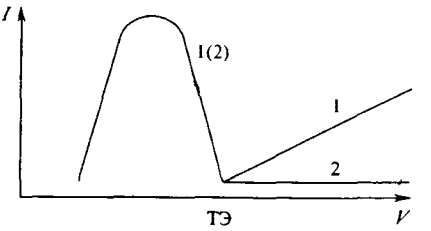


Рис. 4.23. Кривые амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами: 1 — титрование обратимой системы обратимой; 2 — титрование обратимой системы необратимой

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{на катоде}$$
$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+} \quad \text{на аноде}$$

При титровании ток будет возрастать и достигнет максимального значения при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм железа в растворе (50% оттитровывания). При дальнейшем титровании содержание Fe^{2+} в растворе становится значительно меньше, чем Fe^{3+}, — ток в цепи уменьшается и достигает нулевого значения в точке эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта ток не изменяется, поскольку окислительно-восстановительная пара титранта необратима.

На кривой амперометрического титрования вблизи точки эквивалентности вместо резкого излома иногда наблюдается плавный переход от одного линейного участка к другому (рис. 4.24). Одна из причин этого явления — разбавление раствора по мере введения титранта. Чтобы устранить "размывание" кривых титрования вблизи точки эквивалентности, следует путем дополнительных расчетов корректировать ток, регистрируемый в каждый момент титрования. При этом, чтобы не усложнять титрование таким образом, концентрация раствора титранта должна быть примерно на порядок больше, чем раствора определяемого компонента (рекомендуется при титровании использовать микробюретку). Причиной искажения кривых титрования может также служить недостаточно малая растворимость образующегося в ходе титрования осадка или недостаточно большая устойчивость комплексного соединения. Эти явления легко устраняются частично или полностью подбором соответствующих условий титрования. Например, растворимость осадка $PbSO_4$, образующегося в

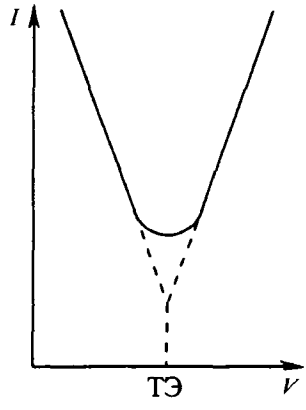


Рис. 4.24. Кривая амперометрического титрования, построенная без учета разбавления

ходе амперометрического титрования, можно понизить введением этилового спирта. Если все же кривая амперометрического титрования "сглажена" вблизи точки эквивалентности, последнюю находят экстраполяцией линейных участков кривой.

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Метод амперометрического титрования обладает широкими аналитическими возможностями. Этим методом можно определять соединения практически всех элементов периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления и кислотно-основного взаимодействия. При этом определяемое вещество может не проявлять электрохимической активности (в полярографии это условие является необходимым). Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси — участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций составляет 10^{-6} моль/л. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

4.5.2. Аппаратура

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярографической (см. рис. 4.20), но аппаратурное оформ-

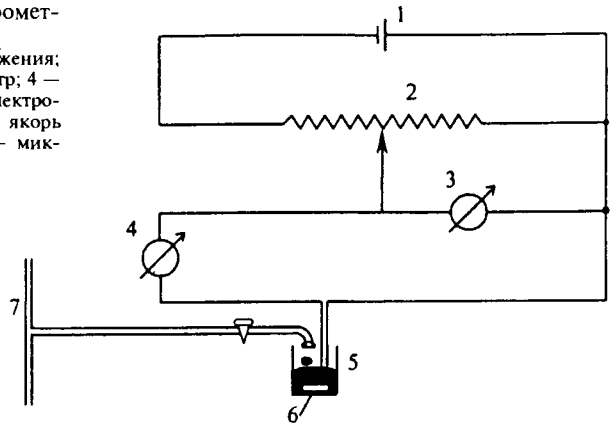


Рис. 4.25. Схема амперометрической установки:
1 — источник напряжения; 2 — реохорд; 3 — вольтметр; 4 — микроамперметр; 5 — электрохимическая ячейка; 6 — якорь магнитной мешалки; 7 — микробюретка

ление ее может быть существенно упрощено. Амперометрическая установка может быть собрана непосредственно на лабораторном столе из доступных и недорогих приборов. В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр постоянного тока, микроамперметр постоянного тока чувствительностью 10^{-6}—10^{-9} А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления (примерно 1 кОм), магнитная мешалка (при использовании ртутного капающего рабочего электрода) или электромотор, вращающий твердый рабочий электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретка и система электродов. Схема такого типа установки изображена на рис. 4.25.

В установках с одним поляризованным электродом в качестве индикаторного электрода применяют ртутный капающий или твердый вращающийся микроэлектрод (Pt, Au, Ti, W, графит, углеситалл и др.). Ртутный капающий электрод пригоден для титрования по току электрохимического восстановления, так как его можно использовать в интервале потенциалов $+0{,}2 \div -4{,}8$ В. Для регистрации токов анодного окисления в ходе титрования применяют твердые электроды, для которых рабочий интервал потенциалов сдвинут в область более положительных потенциалов. При вращении или вибрации такого электрода с постоянной скоростью уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к возрастанию аналитического сигнала и, следовательно, к увеличению чувствительности. Кроме того, перемешивание раствора — необходимая операция при любом титровании.

Электродом сравнения служит хлоридсеребряный, каломельный электроды или слой ртути на дне электролизера. При титро-

вании с двумя индикаторными электродами используют два одинаковых (реже из разного материала) поляризуемых электрода, рабочая поверхность которых не регламентирована так строго, как в полярографии, малыми размерами, например, могут быть использованы платиновые пластинки площадью около 1 $см^2$.

При амперометрическом титровании обычно пользуются микробюреткой, чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

Вопросы и задачи

1. В чем состоит принцип амперометрического титрования?
2. Каковы достоинства и недостатки метода амперометрического титрования по сравнению с полярографическим определением и другими инструментальными методами титрования?
3. Чем обусловлен выбор рабочего электрода при амперометрическом титровании?
4. Каков принцип амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами?
5. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования, как ее интерпретировать?
6. Как выбрать потенциал, при котором следует проводить амперометрическое титрование?
7. Какие типы химических реакций могут быть использованы при амперометрическом титровании? Ответ обоснуйте, используя справочные данные о константах равновесия соответствующих химических реакций.
8. Возможно ли дифференцированное амперометрическое титрование компонентов анализируемой смеси? Ответ обоснуйте.
9. Предложите приемы, с помощью которых можно улучшить метрологические характеристики метода амперометрического титрования.
10. Сплав, содержащий никель, растворили, раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и объем раствора довели до метки аммиачным буферным раствором. Перенесли 10 мл полученного раствора в электролизер и оттитровали спиртовым раствором диметилглиоксима при потенциале ртутного капающего электрода −1,85 В. В этих условиях восстанавливается тетрааммиакат никеля и диметилглиоксим. Какую форму имеет кривая титрования? Рассчитайте процентное содержание никеля в сплаве, если объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, равен 2,1 мл, навеска сплава 1,5672 г.
11. Амперометрическое титрование раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Zn^{2+}, раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ проводили двумя способами: по току катодного восстановления цинка или по току анод-

ного окисления титранта. В первом случае ионы Ca^{2+} при заданном потенциале в электрохимической реакции не участвуют; $ПР_{Zn_2[Fe(CN)_6]} = 10^{-16}$, $ПР_{Ca_2[Fe(CN)_6]} = 10^{-8}$. Какую форму имеют кривые титрования? Можно ли по этим кривым определить содержание каждого из ионов в анализируемом растворе?

12. Предложите условия, при которых можно дифференцированно определить содержание Zn^{2+} и Cd^{2+} в смеси методом амперометрического титрования раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. $ПР_{Cd_2[Fe(CN)_6]} = 10^{-17}$, $ПР_{Zn_2[Fe(CN)_6]} = 10^{-16}$.

Практические работы

Методика амперометрического титрования включает следующие операции.

1. Готовят электроды к работе, для чего тщательно промывают твердые электроды раствором HNO_3 (1:1) и многократно дистиллированной водой; для ртутного капающего электрода устанавливают необходимую скорость капания ртути.

2. Собирают амперометрическую установку или, при использовании полярографа, подключают электроды к соответствующим клеммам, соблюдая полярность.

3. Заполняют микробюретку раствором титранта.

4. Вводят в сосуд для титрования анализируемый раствор и раствор фонового электролита, погружают электроды.

5. Устанавливают необходимые параметры режима работы: потенциал (с помощью потенциометра или реостата) и скорость вращения индикаторного электрода в пределах 200—600 об/мин. При использовании ртутного капающего электрода или двух индикаторных электродов перемешивание осуществляют магнитной мешалкой.

6. Титрование проводят, прибавляя титрант порциями по 0,1 мл и регистрируя показания микроамперметра до тех пор, пока не произойдет резкое изменение показаний. Титрование повторяют несколько раз, добавляя титрант меньшими порциями вблизи точки эквивалентности.

7. По результатам титрования строят кривую в координатах "ток — объем титранта, пошедшего на титрование", и по излому на кривой определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности. Рассчитывают содержание определяемого вещества, учитывая разбавление раствора в мерной колбе перед титрованием. Расчет проводят по одной из формул, используемых в титриметрии.

8. Окончив титрование, амперометрическую установку демонтируют: отключают источник тока, промывают электроды и бю-

ретку дистиллированной водой. Электрод сравнения помещают в стакан с насыщенным раствором KCl (или другим электролитом, которым заполнен электрод); твердые электроды хранят на воздухе, капилляр ртутного капающего электрода — в дистиллированной воде.

Для выбора потенциала перед началом титрования регистрируют вольтамперную кривую электрохимически активного соединения, по току которого будет проведено титрование. С этой целью в сосуд для титрования помещают раствор этого вещества, вносят фоновый электролит, погружают электроды, устанавливают режим перемешивания. Изменяя с помощью реостата напряжение E, подаваемое на электроды, регистрируют соответствующее значение тока I. Измерение тока проводят после изменения потенциала на 100 мВ в интервале $+0{,}2 \div -1{,}8$ В для ртутного электрода и $-0{,}3 — 1{,}5$ В для твердого электрода. Строят график зависимости $I = f(E)$, выбирают потенциал, соответствующий площадке предельного диффузионного тока. Обычно он на 100—300 мВ отличается от $E_{1/2}$.

Работа 1. *Определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+}*

Для титрования используют реакции осаждения:

$$5Cd^{2+} + 4K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_6Cd_5[Fe(CN)_6]_4\downarrow + 10K^+$$
$$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6K^+$$

Ток электрохимического окисления титранта регистрируют с использованием вращающегося платинового электрода:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$$

В качестве вспомогательного электрода (катода) выбирают насыщенный каломельный электрод.

Приборы и реактивы

Амперометрическая установка любого типа.
Платиновый вращающийся микроэлектрод.
Насыщенный каломельный электрод.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Градуированная пипетка вместимостью 5 мл.
Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Стаканы вместимостью 58 мл.
Раствор сульфата калия, 0,5 М.
Раствор гексацианоферрата(II) калия, 0,03 М.
Анализируемый раствор сульфата кадмия (цинка), $\sim 10^{-3}$ М.

Выполнение работы

Выбор потенциала электрохимического окисления $K_4[Fe(CN)_6]$. Очищают поверхность платинового электрода, погружая его в раствор HNO_3 (1:1), затем несколько раз промывают рабочую поверхность электрода дистиллированной водой. Вводят в электролизер 1 мл титранта, добавляют 30 мл фонового электролита, замыкают цепь, включают электромотор, вращающий рабочий микроэлектрод, и постепенно изменяя внешнее напряжение в интервале 0—2,0 В через каждые 0,2 В, регистрируют показания микроамперметра. Строят функциональную зависимость "I—E" и по ней выбирают значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $K_4[Fe(CN)_6]$.

Определение содержания Cd^{2+} (Zn^{2+}) в растворе. Анализируемый раствор $CdSO_4$ ($ZnSO_4$) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, раствор разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают. Заполняют микробюретку раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. В электролизер пипеткой вносят 5 мл раствора из мерной колбы, 30 мл раствора фонового электролита, погружают электроды, включают электромотор, устанавливают потенциал, соответствующий предельному току окисления титранта, и титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, прибавляя его порциями по 0,1 мл и регистрируя показания микроамперметра.

Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах "I— $V_{K_4[Fe(CN)_6]}$" и по излому на ней определяют объем раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, соответствующий точке эквивалентности. Рассчитывают содержание кадмия (цинка) в анализируемом растворе.

***Работа 2.** Определение ионов Pb^{2+}*

Для определения Pb^{2+} в качестве титранта используют раствор $K_2Cr_2O_7$, в ходе титрования в растворе образуется малорастворимое соединение:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+$$

В зависимости от выбранного значения потенциала на платиновом микроэлектроде может окисляться определяемое соединение:

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$$

или восстанавливаться титрант:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Приборы и реактивы

Приборы, см. работу 1.

Ацетатный буферный раствор.

Раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,05 М.

Раствор нитрата свинца, ~10^{-3} М.

Выполнение работы

Выбор потенциала. Тщательно очищают поверхность платинового микроэлектрода, погружая его в раствор HNO_3 (1:1), затем электрод промывают несколько раз дистиллированной водой. Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, в электролизер вносят 1 мл этого раствора и 25 мл ацетатного буферного раствора. Замыкают цепь амперометрической установки, включают мотор, вращающий рабочий микроэлектрод, и постепенно изменяя внешнее напряжение в интервале 0,0—2,0 В, регистрируют показания микроамперметра через каждые 0,1 В. Строят график зависимости $I = f(E)$ и определяют значение потенциала, соответствующее предельному току.

Определение содержания Pb^{2+} в растворе. В электролизер вносят 5 мл анализируемого раствора из мерной колбы, 25 мл ацетатного буферного раствора и погружают в раствор электроды. Заполняют микробюретку раствором $K_2Cr_2O_7$. Включают электромотор, устанавливают потенциал, значение которого выбрано по вольтамперной кривой, и титруют, регистрируя показания микроамперметра после каждой порции добавляемого титранта (раствор $K_2Cr_2O_7$ приливают по 0,05 мл). Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах "I—$V_{K_2Cr_2O_7}$" и по ней находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности. Пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание свинца в анализируемом растворе.

Работа 3. *Определение ионов Cu^{2+}*

Титрование проводят с использованием двух индикаторных электродов. Определение ионов Cu^{2+} основано на химической реакции восстановления их иодидом калия:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow I_2 + 2CuI\downarrow$$

Выделившийся I_2 восстанавливается на платиновом электроде (система $I_2/2I^-$ — обратима) и может быть оттитрован раствором $Na_2S_2O_3$ (система $2S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ — необратима).

Приборы и реактивы

Амперометрическая установка любого типа.

Платиновые электроды, 2 шт.

Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 20 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Серная кислота, 1 М раствор.
Иодид калия, сухой.
Раствор $Na_2S_2O_3$, 0,05 М.
Анализируемый раствор $CuSO_4$, ~10^{-3} М.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором H_2SO_4, перемешивают. С помощью пипетки переносят в сосуд для титрования 20 мл этого раствора, добавляют примерно 1 г KI, оставляют раствор на 3—5 мин для завершения реакции. Погружают в раствор платиновые электроды, задают напряжение (20 мВ) и титруют раствором $Na_2S_2O_3$, регистрируя показания микроамперметра после введения каждой порции титранта (титрант прибавляют по 0,1 мл). Поскольку в данном случае обратимая система титруется необратимой, значение тока сначала будет возрастать, пройдет через максимум и в точке эквивалентности достигнет практически нуля. Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах "I— $V_{Na_2S_2O_3}$" и по ней определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности. Пользуясь обычными формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание меди в анализируемом растворе.

4.6. Электрогравиметрия

4.6.1. Общая характеристика метода

Электрогравиметрия относится к электрохимическому методу анализа, основанному на протекании определенных реакций при прохождении тока через электрохимическую ячейку, к электродам которой приложено внешнее напряжение.

При протекании тока через электрохимическую ячейку происходят следующие явления:

1) изменение концентрации электроактивных частиц у поверхности электродов;

2) омическое падение потенциала, вызванное сопротивлением ячейки;

3) электрохимические явления, определяемые кинетикой процесса переноса электронов.

Кроме того, на поверхности раздела двух жидких фаз возникает жидкостный диффузионный потенциал.

Рассмотрим поведение цинк-медного электрохимического элемента:

$$(-)\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn(NO_3)_2}\ (1\ \mathrm{M}) \parallel \mathrm{CuSO_4}\ (1\ \mathrm{M}) \mid \mathrm{Cu}(+)$$

Для такого элемента электродвижущая сила (эдс) равна 1,1 В при условии, что ток равен нулю ($E_{эл}$ = 1,1 В, $I = 0$). Присоединим источник внешнего напряжения к элементу: положительный полюс к медному, а отрицательный к цинковому электроду, т. е. эдс внешнего источника напряжения направлена обратно эдс элемента. Если приложенное внешнее напряжение равно по величине эдс цинк-медного элемента, ток через него не протекает, и никакой электрохимической реакции не происходит ($E_{вн} = E_{эл}$, $I = 0$). Если приложенное внешнее напряжения меньше 1,1 В, то электрохимический элемент будет вести себя как гальванический элемент, в котором протекает следующая суммарная электрохимическая реакция:

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu^{2+}} \rightleftarrows \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu}, \quad E_{вн} < E_{эл}$$

Если же приложенное внешнее напряжение больше 1,1 В, то электрохимический элемент будет вести себя как электрохимическая ячейка, в которой протекает следующая суммарная электрохимическая реакция:

$$\mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu} \rightleftarrows \mathrm{Zn} + \mathrm{Cu^{2+}}, \quad E_{вн} > E_{эл}$$

Проходящий при этом ток линейно зависит от разности $E_{вн} - E_{эл}$ и подчиняется закону Ома:

$$I = (E_{вн} - E_{эл})/R$$

где R — общее сопротивление элемента.

Следовательно, $E_{вн} = E_{эл} + IR$ должно превышать $E_{эл}$ на величину IR, чтобы преодолеть омическое падение потенциала. Но это справедливо только в идеальном случае, когда концентрация $\mathrm{Zn^{2+}}$ и $\mathrm{Cu^{2+}}$ одинакова и равномерна во всем объеме раствора, а процессы переноса электронов бесконечно быстрые (кривая 1, рис. 4.26). В действительности ток не меняется линейно в зависимости от приложенного внешнего напряжения, так как всегда существует градиент концентрации у поверхности электродов, а процессы переноса электронов протекают с конечной скоростью из-за энергетического барьера, который нужно преодолеть при переносе электрона на поверхность электрода (или обратно). Поэтому, для того чтобы в цепи протекал ток I, внешнее напряжение должно быть больше $E_{эл}$ не только на величину IR, но еще и на некоторую величину J (кривая 2, рис. 4.26). Таким образом,

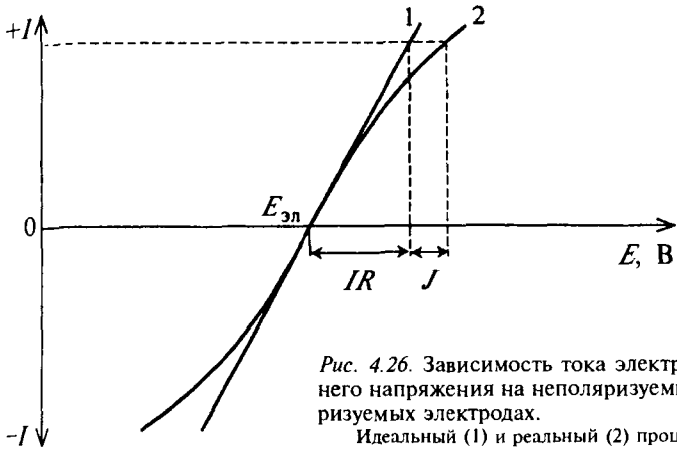


Рис. 4.26. Зависимость тока электролиза от внешнего напряжения на неполяризуемых и слабополяризуемых электродах.
Идеальный (1) и реальный (2) процессы электролиза

общее уравнение для любого реального процесса электролиза имеет вид:

$$E_{вн} = E_{эл} + IR + J$$

Так как эдс элемента равна сумме потенциалов анода и катода, с учетом знака потенциала можно записать:

$$E_{вн} = E_A + E_K + IR + J$$

Способы электроосаждения. На практике электролиз осуществляют двумя способами: с наложением и без наложения внешнего напряжения. В первом случае можно поддерживать постоянным внешнее напряжение ($E_{вн}$) или ток электролиза (I), либо проводить электролиз при контролируемом потенциале рабочего электрода (E_A или E_K).

В ходе электролиза отдельные составляющие $E_{вн}$ изменяются во времени. Если $E_{вн}$ поддерживать постоянным, сопротивление ячейки в процессе электролиза будет увеличиваться, а ток уменьшаться по мере расхода реагирующих частиц. Если эти две величины меняются неодинаково, то омическое падение потенциала изменяется и, следовательно, изменяются потенциалы анода и катода.

Для того чтобы поддерживать ток постоянным, необходимо непрерывно изменять внешнее напряжение по мере изменения сопротивления ячейки, но при любом изменении внешнего напряжения изменяются также анодный и катодный потенциалы. Электролиз при постоянном значении $E_{вн}$ обеспечивает большую селективность, чем электролиз при постоянном токе, так как на-

пряжение $E_{вн}$ может поддерживаться достаточно малым, чтобы не протекали побочные электрохимические реакции. Однако при этом ток электролиза будет мал и продолжительность электролиза окажется большой.

Применение электролиза с контролируемым потенциалом рабочего электрода обеспечивает не только селективность, но и наибольший возможный в условиях данного эксперимента ток электролиза. Под потенциалом рабочего электрода понимают эдс между электродом сравнения и рабочим электродом. Разность потенциалов между электродами поддерживается постоянной путем изменения внешнего напряжения, приложенного между рабочим и вспомогательным электродами, с помощью приборов—потенциостатов.

При электролизе без наложения внешнего напряжения электрический ток возникает за счет энергии гальванического элемента, состоящего из платинового катода и анода из металла, подобранного таким образом, чтобы при погружении электродов в исследуемый раствор возникла достаточная для выделения определяемого металла разность потенциалов. Например, если в раствор $CuSO_4$ погрузить платиновый и цинковый электроды, то при замыкании цепи медь будет выделяться на платиновом катоде, а цинковый анод будет растворяться:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

До установления равновесия практически вся медь будет количественно выделена из раствора. Этот метод называют *методом внутреннего электролиза*. Он прост в выполнении, так как не требует внешнего источника тока, и селективен.

Электрогравиметрический анализ. Методика проведения анализа заключается в выделении определяемого элемента в виде металла на предварительно взвешенном катоде, после чего электрод с осадком взвешивают и по разности массы находят массу металла. Так можно определить Cd, Zn, Cu, Ni, Sn, Au, Ag и другие металлы. Некоторые вещества могут окисляться на платиновом аноде с образованием плотного осадка оксида, например, Pb^{2+} окисляется до PbO_2. Электролиз можно использовать также для разделения ионов. Например, Al, U, Ti, W и щелочные металлы можно отделить от Fe, Ni, Co, Cu, Cd, Ag, которые выделяются на ртутном электроде.

Для решения вопроса о возможности последовательного выделения металлов при электролизе раствора смеси солей металлов необходимо учитывать, что в процессе электролиза концентрация выделяемого иона металла в растворе быстро уменьшается. Потенциал катода при этом снижается и сдвигается настолько, что может происходить другая электрохимическая реакция, поддер-

живающая ток электролиза. Это может быть реакция восстановления другого иона металла или восстановления ионов фонового раствора, например выделение газообразного водорода. Для практически полного выделения металла требуется обычно уменьшение потенциала катода на 0,3—0,4 В, что соответствует уменьшению первоначальной концентрации в 10^4—10^5 раз. Поэтому для разделения металлов необходимо, чтобы разность их потенциалов выделения была не менее 0,3—0,4 В.

Факторы, влияющие на свойства осадка. Методы анализа, основанные на электроосаждении, как и другие гравиметрические методы, должны удовлетворять ряду требований: определяемое вещество должно выделяться количественно, полученный осадок должен быть чистым (соосаждение примесей должно быть минимальным), мелкозернистым и плотно сцепленным с поверхностью электрода (чтобы последующие операции промывания, высушивания и взвешивания не вызвали потери осадка). Основными факторами, определяющими качество осадков, удовлетворяющих этим требованиям, являются плотность тока, состав и температура раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

Изменение плотности тока электролиза оказывает наибольшее влияние на механические свойства осадка. Как правило, при плотностях тока от 0,005 до 0,05 А/см^2 получается гладкий и блестящий осадок металла. Слишком большие плотности тока приводят к образованию хрупких иголок металла, а также к одновременному обильному выделению водорода, которое способствует образованию губчато-пористых, рыхлых осадков, плохо сцепленных с поверхностью электрода.

Образование газообразного водорода можно предупредить, используя катодные деполяризаторы — вещества, которые восстанавливаются легче, чем ионы водорода, при этом не мешают образованию гладкого осадка металла на электроде. Одним из распространенных катодных деполяризаторов является азотная кислота. Нитрат-ион восстанавливается до иона аммония при более положительном потенциале, чем ион водорода:

$$NO^{3-} + 10H^+ + 8e^- \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$$

Эмпирически установлено также, что при восстановлении устойчивых комплексов металлов почти всегда получаются более гладкие и плотно сцепленные осадки по сравнению с осадками, выделяемыми при восстановлении гидратированных катионов металлов. Например, осадок серебра, выделяющийся из щелочной среды, содержащей ионы $Ag(CN)_2^-$, или из аммиачной среды — $Ag(NH_3)_2^+$,

имеет гладкий и блестящий вид в отличие от плохо сцепленного осадка, получаемого из водного раствора нитрата серебра.

Для получения плотного мелкозернистого осадка важно также, чтобы поверхность электрода была гладкой и чистой. Характер осаждения некоторых металлов зависит от материала электрода. В некоторых случаях выделяющийся металл образует поверхностный сплав с материалом электрода, что улучшает дальнейшее осаждение металла на электроде.

Перемешивание раствора понижает до минимума концентрационную поляризацию, а увеличение температуры электролита до 60—90 °С уменьшает сопротивление раствора. Оба эти фактора приводят к ускорению электролиза и получению более плотного осадка.

4.6.2. Аппаратура

Установка для электроосаждения металлов (рис.4.27) состоит из источника постоянного тока, реостата, позволяющего изменять налагаемое напряжение, вольтметра и амперметра для контролирования напряжения и тока и электролизера. Электролизер представляет собой стакан, в который наливают исследуемый раствор и опускают два электрода: большой катод в виде металлической сетки и меньшего размера анод в виде платиновой сетки или спирали. Для перемешивания раствора электролизер снабжается магнитной мешалкой.

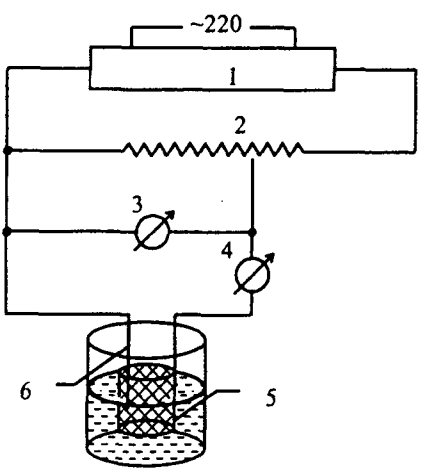


Рис. 4.27. Схема установки для электроосаждения металлов:

1 — источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — вольтметр; 4 — амперметр; 5 — катод; 6 — анод

Вопросы и задачи

1. Какие способы электроосаждения вещества применяют в электрогравиметрии и в каких случаях рекомендуют использовать тот или иной способ?

2. Какие требования предъявляют к осадкам в электрогравиметрии?

3. Какие факторы влияют на свойства осадка, выделяемого на электроде?

4. Каковы оптимальные условия электрогравиметрических определений?

5. Сколько (в граммах) и какой объем кислорода и водорода выделится при электролизе серной кислоты в течение 30 мин, если ток электролиза равен 1,5 А?

6. Почему выделение газообразных продуктов на электроде при осаждении металлов нежелательно? В растворе какой кислоты надо проводить электролиз для избежания процесса выделения газов и какие реакции протекают на электродах?

7. В два стаканчика налито по 25 мл 1 М раствора K_2SO_4 и 5 мл 0,01 М раствора KOH. В оба сосуда погружены по одному Pt-электроду и растворы соединены между собой солевым мостиком, заполненным раствором K_2SO_4. Определите, какая концентрация щелочи будет в каждом стаканчике после того, как в течение 10 мин был проведен электролиз при значение тока 5 мА.

8. Определите процентное содержание индифферентных примесей в 0,3137 г образца $CuSO_4$, если после электролиза его раствора на электроде было выделено 0,0808 г Cu.

9. Сколько граммов PbO_2 выделится на аноде при электролизе раствора нитрата свинца, если ток электролиза равен 0,5 А, время электролиза 40 мин и выход по току составляет 95%?

10. Определите время, необходимое для полного выделения на катоде кадмия из 20 мл 0,02 М раствора $CdSO_4$, если электролиз проводят при токе 0,1 А и выход по току составляет 90%.

Практические работы

Работа 1. *Разделение и определение меди и цинка*

Определение ионов меди основано на электроосаждении металлической меди на катоде из азотнокислого раствора: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$ и взвешивании полученного осадка. После отделения меди ионы цинка определяют потенциометрическим титрованием исследуемого раствора стандартным раствором NaOH в водно-ацетоновой среде (1:2). При этом наблюдается два скачка потенциалов, первый из которых соответствует оттитровыванию сильной кислоты, присутствующей в растворе, а второй — оттитровыванию ионов цинка:

$$HNO_3 + NaOH \rightleftarrows NaNO_3 + H_2O$$
$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Приборы и реактивы

Установка для электроосаждения металлов.

Потенциометр.

pH-метр — милливольтметр.

Магнитная мешалка.

Аналитические весы.

Электроды для электролиза: катод и анод, оба — платиновые цилиндрические сетки.

Стеклянный индикаторный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 250 мл.
Микробюретка вместимостью 2 мл.
Пипетка вместимостью 10 и 50 мл.
Стаканы вместимостью 100 мл.
Раствор HNO_3, 1 : 1 и 2 М.
Раствор NaOH, 0,1 М и 25%-ный.
Этиловый спирт.
Ацетон.
Анализируемый раствор смеси солей меди и цинка, ~0,1 М.

Выполнение работы

Определение меди. Поверхности катода и анода предварительно очищают, погружая в раствор HNO_3 (1:1) (*под тягой*), после чего их тщательно промывают дистиллированной водой. Катод ополаскивают этиловым спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 110 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах (m_1).

Закрепляют катод и анод в электродержателях и присоединяют их к источнику тока соответственно полюсам. В электролизер помещают анализируемый раствор, добавляют 1 мл 2 М раствора HNO_3, погружают в него электроды и разбавляют анализируемый раствор таким количеством дистиллированной воды, чтобы часть катода (5—7 мм) выступала над поверхностью раствора. Это необходимо для проверки в дальнейшем полноты осаждения меди. Электроды не должны касаться друг друга, а также дна и стенок стакана. Включают магнитную мешалку и регулируют скорость перемешивания раствора. Включают ток и проводят электролиз в течение 35—40 мин, контролируя напряжение (2—2,5 В) или ток (1—0,5 А) по прибору. По мере осаждения меди катод окрашивается в красный цвет, а раствор постепенно обесцвечивается. Для проверки полноты осаждения меди в электролизер приливают 10—15 мл дистиллированной воды. Если через 10 мин на вновь погруженной поверхности катода не наблюдается дальнейшее выделение меди, электролиз заканчивают; в противном случае электролиз продолжают еще 10—15 мин.

По окончании электролиза, не выключая ток, извлекают электроды из раствора, поднимая осторожно электродержатель, и промывают электроды струей дистиллированной воды над стаканом с анализируемым раствором. Промывание электродов под током необходимо во избежание химического растворения выделенной меди. Выключают ток, ополаскивают катод этиловым спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 110 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах (m_2). Содержание меди в исследуемом растворе определяют по разности между массой катода с осадком и массой чистого катода ($m_2 - m_1$).

Определение цинка методом потенциометрического титрования. После электроотделения Cu^{2+} раствор из электролизера количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть полученного раствора в стакан для титрования, прибавляют 20 мл ацетона, опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения. Включают магнитную мешалку и потенциометр и титруют 0,1 М раствором NaOH. Титрант вводят порциями по 0,1 мл, показания потенциометра записывают после введения каждой порции титранта по шкале потенциалов (мВ). Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов.

Строят кривые потенциометрического титрования (интегральную и дифференциальную, см. разд. 2.3), по которым находят конечные точки титрования азотной кислоты (V_1) и суммы $HNO_3 + Zn^{2+}$ (V_2). Разность объемов титранта ($V_2 - V_1$) соответствует содержанию ионов цинка в анализируемом растворе. Содержание цинка рассчитывают по формуле:

$$g_{Zn^{2+}} = C_{NaOH}(V_2 - V_1) \cdot M[f_{экв}(Zn^{2+})] \frac{V_к}{1000\,V_п}$$

где $V_к$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — объем аликвотной части раствора, взятой на титрование.

Определение цинка на платиновом катоде, предварительно покрытом медью. После отделения меди электролизом, как описано выше, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Переносят 50 мл раствора в электролизер, добавляют 25%-ный раствор NaOH в количестве, необходимом для растворения гидроксида цинка, и еще 5 мл избытка раствора щелочи. Осаждение проводят на предварительно взвешенном омедненном платиновом катоде, проверяют полноту осаждения. По окончании электролиза промывают электроды, как описано выше. Катод ополаскивают этиловым спиртом, высушивают при 110 °С в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах (m_3). Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$g_{Zn^{2+}} = (m_3 - m_2) \cdot V_к / V_п$$

Работа 2. *Разделение и определение меди и никеля*

Разделение меди и никеля основано на электроосаждении меди на катоде из азотнокислого раствора. В этих условиях никель не мешает определению меди, так как ионы водорода и нитрата восстанавливаются легче ионов никеля. После отделения меди

никель осаждают из аммиачного раствора на омедненном катоде, использованном ранее для выделения меди. На катоде последовательно проходят реакции:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

$$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni + 6NH_3$$

Приборы и реактивы

Установка для электроосаждения металлов.

Магнитная мешалка.

Аналитические весы.

Электроды: катод — медная цилиндрическая сетка, анод — платиновая цилиндрическая сетка.

Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.

Раствор HNO_3, (1:1) и 2 М.

Раствор H_2SO_4, 2 М.

Раствор $NH_3 \cdot H_2O$, концентрированный.

Этиловый спирт.

Анализируемый раствор смеси солей меди и никеля, ~0,1 М.

Выполнение работы

Определение меди проводят, как описано в предыдущей работе. Раствор и промывные воды сохраняют для определения в них никеля. Омедненный электрод используют в дальнейшем для осаждения никеля.

К раствору и промывным водам, содержащим ионы никеля, добавляют 4 мл раствора H_2SO_4 и упаривают до выделения паров. Остаток охлаждают, осторожно приливают дистиллированную воду до объема раствора 100 мл и добавляют 15 мл концентрированного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Выделяют никель на катоде, использованном ранее для выделения меди. Электролиз проводят в соответствии с указаниями по определению меди, приведенными в предыдущей работе. Взвешивают электрод с осадком меди и никеля и по разности между массой катода с медью и никелем и массой омедненного катода находят содержание никеля в растворе.

4.7. Кулонометрия

4.7.1. Общая характеристика метода

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества электричества, израсходованного на электрохимические реакции, приводящие к количественному электроокислению или электровосстановлению определяемого вещества или же к получению промежуточного реагента, который количественно взаимодействует с определяемым веществом.

В основе количественного определения веществ в кулонометрии лежит закон Фарадея, устанавливающий связь между количеством электропревращенного вещества и количеством израсходованного при этом электричества:

$$g = MQ/nF$$

где g — масса электрохимически превращенного вещества, г; M — молярная масса вещества, г/моль; Q — количество электричества, Кл; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль.

В зависимости от происходящих в растворе электрохимических процессов различают *прямую кулонометрию* и *кулонометрическое титрование*, которые могут быть выполнены при контролируемом потенциале или при контролируемом токе. Соответственно эти варианты метода называются кулонометрией с контролируемым потенциалом и кулонометрией с контролируемым током. Обычно прямую кулонометрию проводят с контролируемым потенциалом, а кулонометрическое титрование — с контролируемым током.

Для анализа методом прямой кулонометрии необходимо, чтобы определяемое вещество А было электроактивным, т. е. на электроде должна происходить одна из следующих реакций:

$$A + ne^- \rightarrow B \text{ (электровосстановление)}$$

или

$$A - ne^- \rightarrow B \text{ (электроокисление)}$$

Таким образом, измеряя количество электричества, затраченное на полное электропревращение А в В, можно определить массу вещества А.

Кулонометрическим тированием можно определить и электронеактивное вещество А, так как при анализе по этому методу в исследуемый раствор вводят электроактивный вспомогательный реагент Д, продукт электрохимической реакции которого Z количественно взаимодействует с определяемым веществом. Например, если определяемое вещество А и вспомогательный реагент Д электровосстанавливаются, то на катоде будут происходить следующие реакции:

$$A + ne^- \rightarrow B$$
$$Д + me^- \rightarrow Z$$

а в растворе протекает химическая реакция:

$$mA + nZ \rightarrow mB + nД$$

Суммарное количество электричества, затраченное непосредственно на восстановление части вещества А в В и на образова-

ние промежуточного продукта Z, с помощью которого часть вещества А за счет химической реакции в растворе тоже превращается в В, будет эквивалентным содержанию А в исходном, анализируемом растворе. Таким образом, измеряя общее количество электричества, затраченное на обе реакции, можно определить массу вещества А.

Необходимое условие использования электрохимической реакции в кулонометрии состоит в том, чтобы практически все расходуемое количество электричества затрачивалось в конечном счете на превращение определяемого вещества. Побочные электрохимические реакции должны отсутствовать. Это условие выполняется, если выход по току (или эффективность тока) равен или близок к 100% и остается постоянным в ходе электролиза. Выход по току численно равен отношению теоретически рассчитанного для определяемой массы вещества количества электричества Q к фактическому количеству электричества Q_1, затраченного на кулонометрическое определение такого же количества вещества, и вычисляется (в процентах) по формуле: $(Q/Q_1) \cdot 100$

Кулонометрия обладает существенными достоинствами: надежное определение как малых, так и больших количеств вещества с высокой правильностью и воспроизводимостью (погрешность может составлять всего 0,05—0,01%); возможность применения малоустойчивых реагентов (кулонометрических титрантов); исключение необходимости использования стандартных растворов (отсутствие эталонов); сравнительная простота автоматизации и экспрессность анализа.

Кулонометрия применяется для определения многих неорганических и органических веществ, для изучения процессов коррозии, исследования механизма реакций, прежде всего для установления числа электронов, участвующих в электрохимических и химических взаимодействиях. Кулонометрические детекторы широко используются в проточно-инжекционном анализе и хроматографии.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом. В этом варианте кулонометрии измеряется количество электричества, затраченное на электропревращение определяемого вещества при электролизе, в ходе которого потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, а величина его такова, что желаемая электрохимическая реакция протекает со 100%-ным выходом по току. Поэтому важно знать электрохимическое поведение рабочего электрода (катода или анода), на котором происходит интересующая реакция. Такую информацию дают вольтамперные кривые, описывающие зависимость тока, протекающего в цепи в результате последовательного прохождения электрохимических реакций на рабочем электроде, от его потенциала, измеренного относительно электрода сравнения (рис. 4.28). Вольтамперная кривая отражает

процессы, происходящие только на рабочем электроде. Наличие омического падения потенциала или реакций, происходящих на другом вспомогательном электроде в электрохимической ячейке, роли не играет.

Важной характеристикой, определяемой с помощью вольтамперной кривой, является предельный ток, когда фактически все частицы, переносимые к поверхности электрода за счет перемешивания, диффузии и электромиграции, восстанавливаются или окисляются. Предельный ток пропорционален концентрации электроактивного вещества в объеме раствора:

$$I_{пр} = kC$$

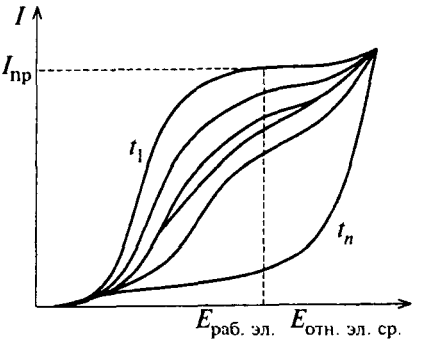


Рис. 4.28. Вольтамперные кривые в различные моменты времени (t_n) электролиза



Рис. 4.29. Зависимость силы тока от времени электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода

Если поддерживать потенциал рабочего электрода постоянным и если на нем протекает лишь одна реакция, то, зная общее количество электричества, прошедшее через ячейку в результате этой реакции, по закону Фарадея можно рассчитать массу электроактивного вещества.

Потенциал рабочего электрода выбирают в области предельного тока (обычно на середине площадки, как показано на рис. 4.28). В этом случае ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону (рис. 4.29) и величина тока в любой момент времени t определяется формулой:

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 \cdot 10^{-k't},$$

где I_t — ток в момент времени t; I_0 — ток в момент начала электролиза; $k = 2{,}303 \cdot k'$; k' — коэффициент, зависящий от природы электроактивного вещества и от условий электролиза и равный $k = SD/V\delta$, где S — площадь поверхности электрода, D — коэф-

фициент диффузии электрохимически активного вещества, V — объем раствора в ячейке, δ — толщина диффузионного слоя.

Как следует из приведенной формулы, чтобы свести к минимуму время, необходимое для завершения электролиза, значение k должно быть как можно большим. Продолжительность электролиза не зависит от начальной концентрации вещества в растворе, но сокращается с увеличением отношения S/V, повышением температуры и при интенсивном перемешивании раствора (уменьшение δ). Электролиз можно считать завершенным, когда ток станет равным 0,1 I_0 или 0,01 I_0 (в зависимости от требуемой точности анализа).

Общее количество электричества, пошедшее на электропревращение вещества, равно:

$$Q = \int_0^\infty I_t dt$$

Интегрировать зависимость "ток—время" можно следующими способами.

1. В электрическую цепь можно включить механический или электронный интегратор тока, который непосредственно измеряет число кулонов электричества.

2. Можно использовать химический кулонометр, присоединяемый последовательно к электрохимической ячейке.Химические кулонометры представляют собой электрохимические ячейки, в которых протекают определенные реакции с 100%-ным выходом по току. Например, в серебряном или медном кулонометре серебро или медь выделяется количественно на катоде, который взвешивают и по массе выделенного металла рассчитывают эквивалентное ему количество электричества. В водородно-кислородном кулонометре вода окисляется до кислорода на аноде, а на катоде образуется водород. Измеряют объем этих газов и по нему вычисляют количество электричества.

3. Расчетные способы определения общего количества электричества не требуют проводить электролиз до конца. Расчетный способ, предложенный Мак-Невином и Бейкером, основан на использовании графика зависимости "логарифм тока—время электролиза": $\lg I_t = \lg I_0 - k't$, который представляет собой прямую линию, точка пересечения которой с осью ординат соответствует $\lg I_0$, а ее наклон $k' = \lg(I_0/I_t)/t$ (рис. 4.30).

Общее количество электричества можно рассчитать по формуле:

$$Q = \int_0^\infty I_0 e^{-kt} dt = I_0/k = I_0/2{,}303k'$$

Другой способ, предложенный Л. Мейтисом, основан на измерении количества электричества Q_1, Q_2, Q_3 в моменты электро-

лиза t_1, t_2, t_3, причем должно соблюдаться условие: $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$. Вычисление общего количества электричества проводят по формуле:

$$Q = (Q_2^2 - Q_1 Q_3)/[2Q_2 - (Q_1 + Q_3)]$$

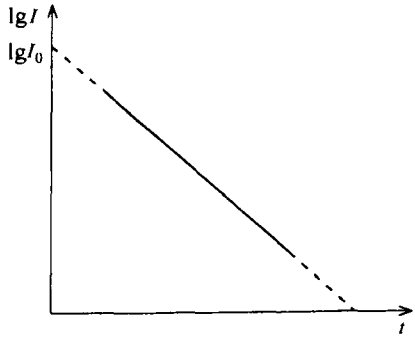


Рис. 4.30. Зависимость $\lg I$ от времени электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода

Кулонометрия с контролируемым потенциалом применяется для определения как органических, так и неорганических веществ. Возможно определение практически всех элементов периодической системы, в том числе редкоземельных, трансурановых, платиновых элементов. Метод позволяет изучать механизм электроокисления и электровосстановления различных органических веществ, определять нитро-, нитрозо- и азосоединения, хиноны, фенолы и многие др. Кулонометрические детекторы применяются для определения экстремально малых количеств электроактивных соединений при их анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и проточно-инжекционным методом.

Методом кулонометрии с контролируемым потенциалом можно осуществлять электрохимическую генерацию соединений, которые трудно получить химическим путем, с последующим использованием их в качестве титрантов в кулонометрическом титровании. Однако этот вариант кулонометрии не получил широкого распространения.

Благодаря высокой селективности кулонометрия с контролируемым потенциалом используется для анализа многокомпонентных смесей. Примером может служить анализ четырехкомпонентного сплава, содержащего Cu, Bi, Pb, Sn. После его растворения Sn^{4+} связывают в тартратный комплекс, медь выделяют количественно на платиновом катоде при потенциале −0,30 В (отн.нас.к.э.), затем выделяют последовательно висмут при −0,40 В и свинец при −0,60 В. После этого разрушают тартратный комплекс олова и восстанавливают Sn^{4+} при −0,60 В.

Кулонометрия с контролируемым током (кулонометрическое титрование). Этот метод основан на электрогенерации при постоянном токе электролиза титранта, который количественно реагирует с определяемым веществом. Так как при электролизе с постоянным током происходит изменение потенциала рабочего электрода, то для предупреждения затрат электричества на побочные

электрохимические реакции в анализируемый раствор вводят электроактивный вспомогательный реагент, который участвует в электрохимической реакции, а продукт этой реакции — *электрогенерированный титрант* — количественно химически взаимодействует с определяемым веществом.

В кулонометрическом титровании возможны два случая.

1. Определяемое вещество электронеактивно, тогда на рабочем, генераторном электроде происходит электропревращение только вспомогательного реагента.

Примером может служить определение тиосульфата натрия. В анализируемый раствор вводят вспомогательный реагент KI, который на генераторном электроде—аноде окисляется до иода

$$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^-$$

в растворе осуществляется химическая реакция титрования

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

2. Определяемое вещество электроактивно, тогда на генераторном электроде происходит электропревращение как вспомогательного реагента, так и определяемого вещества. Такой вариант реализуется, например, при определении ионов Ce^{4+}. В анализируемый раствор вводят железо-аммониевые квасцы в качестве вспомогательного реагента. На рабочем генераторном электроде—катоде протекают две электрохимические реакции, а именно: восстановление вспомогательного реагента Fe^{3+} до электрогенерированного титранта Fe^{2+} и определяемого вещества

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$$

в растворе идет химическая реакция титрования

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Вольтамперная кривая, снятая для исходного анализируемого раствора, показана на рис. 4.31. Из рисунка видно, что Ce^{4+} восстанавливается при более положительном потенциале, чем Fe^{3+}. Однако ток электролиза ($E_э$), который обычно выбирается больше предельного тока определяемого вещества, не обеспечивается только электрохимической реакцией восстановления Ce^{4+}. Дело в том, что концентрация Ce^{4+} в ходе кулонометрического титрования уменьшается как за счет этой электрохимической реакции, так и в результате химической реакции с участием Fe^{2+}. Следовательно, предельный ток Ce^{4+} ($I'_{пр}$) постоянно уменьшается. Поэтому практически сразу же начинает идти вторая электрохимическая реакция — восстановление Fe^{3+}. Если ток электролиза будет

больше предельного тока Fe^{3+}, то пойдет уже побочная электрохимическая реакция восстановления ионов водорода.

В кулонометрическом титровании, ток электролиза должен быть меньше предельного тока вспомогательного реагента ($I_э < I''_{пр}$), чтобы выход по току был 100%. Так как обычно кулонометрическое титрование проводят при токе 1—20 мА, а иногда для сокращениия продолжительности электролиза и большем значении (до 100 мА), то чтобы гарантировать 100%-ный выход по току, вспомогательный реагент вводят примерно в 1000-кратном количестве по отношению к определяемому веществу. При электролизе концентрация вспомогательного реагента либо остается постоянной, если он регенерируется в химической реакции (как это имеет место в примере с Fe^{3+}), либо меняется незначительно, поскольку она на три порядка превышает концентрацию определяемого вещества. Поэтому значение $I''_{пр}$ остается практически постоянным. Таким образом, вспомогательный реагент является своего рода электрохимическим буфером потенциала рабочего электрода, препятствующим смещению его до таких значений, при которых возможно протекание побочных электрохимических реакций.

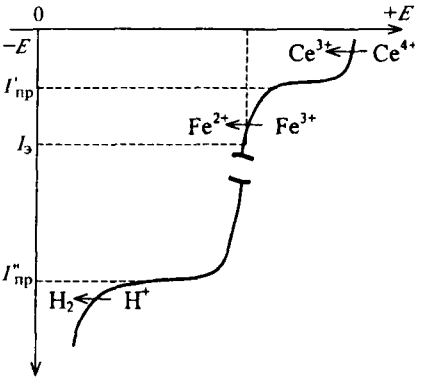


Рис. 4.31. Вольтамперная кривая раствора, содержащего определяемые ионы Ce^{4+} и вспомогательный реагент — ионы Fe^{3+}.
Показан выбор тока электролиза

Так как кулонометрическое титрование проводится при постоянном токе, то общее количество электричества, прошедшее через ячейку, можно рассчитать по формуле:

$$Q = I \cdot t$$

где t — время электролиза до завершения кулонометрического титрования.

Для обнаружения конечной точки титрования пригодны практически все методы, используемые в титриметрии, — как визуальные, так и инструментальные. Наибольшее применение нашли потенциометрический и амперометрический методы с двумя индикаторными электродами. В качестве химической реакции между кулонометрическим титрантом и определяемым веществом может быть использована любая реакция, применяемая в титриметрии, а именно, реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования.

Кулонометрическое титрование применяется для определения всех веществ, которые можно оттитровать стандартными растворами титрантов. Другими словами, титриметрические определения можно перевести на титрование электрогенерированными реагентами.

Методы кулонометрического титрования кислот и оснований построены на процессах электрогенерации при электролизе воды гидроксида-ионов (титрант кислот) и ионов гидроксония (титрант оснований):

$$\left.\begin{aligned} 2H_2O + 2e^- &\rightleftarrows H_2\uparrow + 2OH^- \\ 2H_3O^+ + 2e^- &\rightleftarrows H_2\uparrow + 2H_2O \end{aligned}\right\} \text{ на катоде}$$

$$\left.\begin{aligned} 6H_2O &\rightleftarrows O_2\uparrow + 4H_3O^+ + 4e^- \\ 4OH^- &\rightleftarrows O_2\uparrow + 2H_2O + 4e^- \end{aligned}\right\} \text{ на аноде}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O \quad \text{в растворе}$$

Определение галогенидов возможно титрованием электрогенерированными на серебряном аноде ионами серебра:

на аноде $Ag_{тв} \rightleftarrows Ag^+ + e^-$

в растворе $Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl\downarrow$

Ионы многих металлов можно определять титрованием электрогенерированными органическими реагентами, в частности, ионами этилендиаминтетраацетата (HY^{3-}), которые получают из растворов комплексоната Hg^{2+} (HgY^{2-}) в аммиачной буферной среде на ртутном катоде:

$$HgY^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightleftarrows Hg + HY^{3-} + NH_3$$

Но наибольшее распространение получило кулонометрическое титрование в редокс-определениях, что обусловлено легкостью электрогенерирования титрантов-окислителей таких, как I_2, Br_2, Cl_2, Ce^{4+}, Mn^{3+}, Ag^{2+}, Pb^{4+}, IO^-, BrO^- и других и титрантов-восстановителей Fe^{2+}, Sn^{2+}, Cu^+, Ti^{3+}, Cr^{2+}, $V^{2+,\ 3+,\ 4+}$.

Одно из важнейших применений кулонометрической редоксметрии — непрерывный контроль содержания сероводорода, диоксида серы, озона в воздухе с помощью электрогенерированных I_2, Br_2 и I^-.

Кулонометрическое титрование позволяет определять от 1 мкг до 100 мг вещества с относительной погрешностью 0,05—0,3%. По сравнению с обычными титриметрическими методами кулонометрическое титрование имеет ряд существенных достоинств: возможность определения чрезвычайно малых количеств вещест-

ва (до 10^{-5} ммоль), поскольку можно точно генерировать очень малые количества титранта; более высокая правильность результатов так как ток и время можно определить экспериментально с высокой точностью и воспроизводимостью; нет необходимости приготовления, хранения и использования стандартных растворов титрантов, в том числе неустойчивых.

В отличие от кулонометрического титрования прямая кулонометрия с контролируемым током имеет ограниченное применение, так как возможно только определение веществ, находящихся на электроде в твердом состоянии (металлы, оксиды металлов, малорастворимые соли). Этот метод используется для измерения толщины металлических покрытий и оксидных пленок.

4.7.2. Аппаратура

Установка для кулонометрического титрования. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования (рис. 4.32) включает два блока: генерационный и индикационный (если индикация конечной точки титрования визуальная, то индикационный блок отсутствует).

В генерационный блок входят внешний источник постоянного тока, миллиамперметр для измерения величины тока, высокоомное сопротивление для получения стабильного тока электролиза

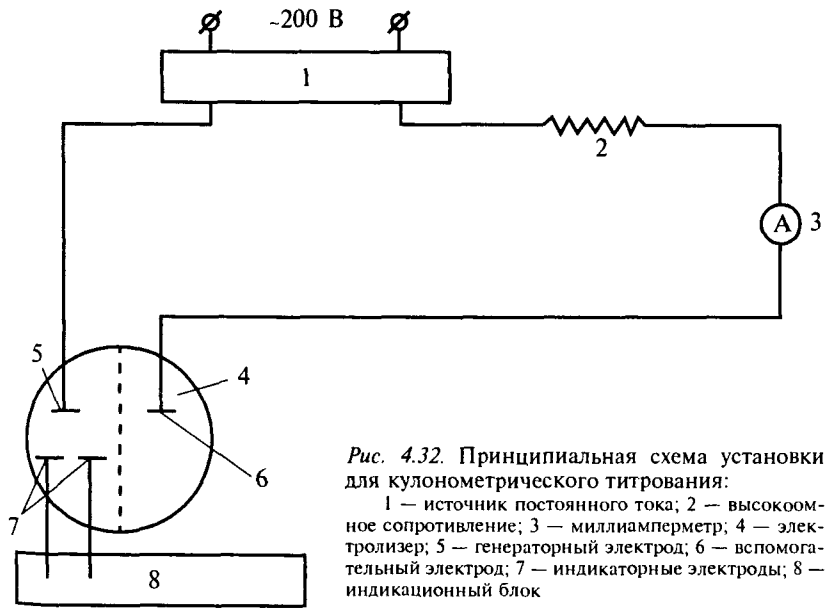


Рис. 4.32. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования:
1 — источник постоянного тока; 2 — высокоомное сопротивление; 3 — миллиамперметр; 4 — электролизер; 5 — генераторный электрод; 6 — вспомогательный электрод; 7 — индикаторные электроды; 8 — индикационный блок

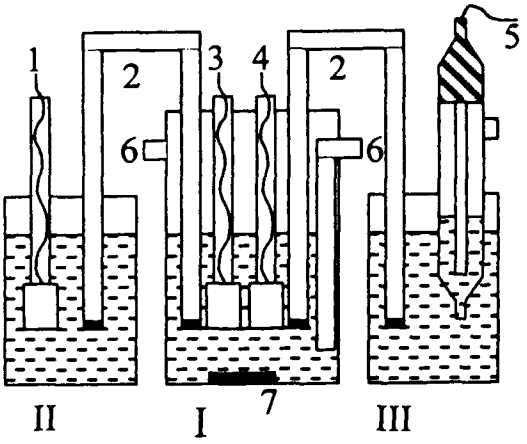


Рис. 4.33. Ячейка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования:

1 — вспомогательный электрод; 2 — электролитические ключи; 3 — генераторный электрод; 4 — индикаторный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — патрубки для входа и выхода инертного газа; 7 — якорь магнитной мешалки

требуемой величины, электролизер, состоящий из катодной и анодной камер, в которые помещаются генераторный и вспомогательный электроды. В качестве источника постоянного тока может быть применен универсальный источник питания или потенциостат. Индикационный блок предназначен для индикации конечной точки титрования инструментальным методом. В случае применения потенциометрии или амперометрии индикаторные электроды вставляются в генерационную камеру.

Для кулонометрического титрования в качестве электролизера применяют ячейку (рис. 4.33), состоящую обычно из двух или трех изолированных камер. Одна из камер — генерационная I, куда наливается анализируемый раствор, представляет собой стеклянный сосуд с пришлифованной крышкой, имеющей четыре отверстия для электродов — генераторного и индикаторных — и для одного конца электролитического ключа (солевой мостик — U-образная стеклянная трубка, наполненная соответствующим раствором электролита), который обеспечивает электрический контакт между двумя камерами. Вторая электродная камера II — обычный стакан с раствором индифферентного электролита, в котором помещают вспомогательный электрод и второй конец соединительного мостика. На рис. 4.33 показана также камера III с электродом сравнения, который в паре с индикаторным электродом, находящимся в камере I, входит в индикационный блок при потенциометрической индикации конечной точки титрования. Перемешивание раствора в ячейке осуществляется магнитной мешалкой.

Современные кулонометрические приборы соединяют в себе все необходимые узлы, позволяющие проводить анализ как методом кулонометрического титрования, так и методом потенциостатической кулонометрии. К таким приборам относится хроноампе-

рометрическая система. В нее входит программное устройство, задающее напряжение на электродах, потенциостат для поддержания электрических режимов на электродах, интегратор тока для измерения количества электричества и универсальный иономер для фиксирования конечной точки титрования.

Указания по мерам безопасности при работе на кулонометрической установке.

1. Установка питается от сети переменного тока 220 В, а для питания отдельных блоков используется и более высокое напряжение. Поэтому приборы должны быть хорошо заземлены, используемые для подключения в сеть провода не должны иметь повреждений и быть хорошо изолированными. В случае малейших неполадок следует немедленно обратиться к преподавателю.

2. После каждого определения необходимо отключать ток, контролируя его отсутствие по миллиамперметру.

3. Следует чрезвычайно осторожно обращаться с платиновыми, стеклянными и хлоридсеребряными электродами. При погружении их в раствор, необходимо проследить, чтобы нижний конец электрода был на несколько миллиметров выше дна ячейки (*не допускайте удара электрода о дно*). В нерабочем состоянии установки крышка ячейки с закрепленными в ней электродами должна находиться в стакане с дистиллированной водой. Нельзя ставить ее на рабочий стол в горизонтальном положении.

4. Необходимо следить за тем, чтобы в солевых мостиках не было пузырьков воздуха. Нельзя оставлять их на рабочем столе. В нерабочем состоянии они должны храниться в насыщенном растворе хлорида калия.

Методические указания по проведению кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

1. Включают источник постоянного тока и прогревают прибор в течение 20 мин.

2. Включают потенциометр. Отсчет показаний проводят в единицах pH или милливольтах по шкале прибора в широком диапазоне измерений. Для этого соответствующие переключатели на передней панели прибора устанавливают на требуемый род работ и предел измерений.

3. Наливают в ячейку необходимые растворы и опускают якорь мешалки. Закрывают ячейку крышкой с закрепленными в ней электродами (генераторным и индикаторным) и устанавливают ячейку в центр столика магнитной мешалки.

4. Вставляют в ячейку через отверстия в крышке электролитический ключ, второй конец которого опускают в стаканчик с раствором индифферентного электролита, где находится вспомогательный электрод. Вторым электролитическим ключом соединяют

ячейку с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения, опущенным в насыщенный раствор KCl.

5. Включают магнитную мешалку и записывают установившийся потенциал индикаторного электрода в отсутствие тока электролиза.

6. Замыкают цепь электролиза и одновременно включают секундомер. По миллиамперметру фиксирует величину тока электролиза. В ходе титрования необходимо следить, чтобы ток был постоянным.

7. Через каждые 30 с записывают показания потенциометра. Вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, после чего записывают еще три—четыре показания, размыкают цепь электролиза и выключают мешалку.

Для получения более точных результатов титрования измерения вблизи скачка потенциала проводят через каждый 10—15 с.

8. Вынимают электролитические ключи и ополаскивают их дистиллированной водой. Снимают ячейку со столика мешалки, вынимают крышку с электродами и ополаскивают их дистиллированной водой. Повторяют кулонометрическое титрование 3—5 раз.

9. После окончания работы на кулонометрической установке выключают прибор.

10. Записывают в рабочий журнал методику кулонометрического титрования, уравнения реакций, расчетные формулы. Полученные результаты титрования оформляют в виде таблицы:

Время генерации t, с	Потенциал индикаторного электрода E, мВ	Разность потенциалов двух последующих измерений ΔE, мВ

11.Строят кривую кулонометрического титрования в координатах "потенциал индикаторного электрода (мВ) — время электролиза (с)", а также дифференциальную кривую $\Delta E/\Delta t$ от t, по которой находят конечную точку титрования.

Методические указания по проведению кулонометрического титрования с амперометрической индикацией конечной точки титрования с двумя поляризованными платиновыми электродами.

1. Включают источник постоянного тока, прогревают приборы в течение 20 мин.

2. Наливают в ячейку необходимые растворы и опускают якорь магнитной мешалки. Закрывают ячейку крышкой с закрепленными в ней электродами (генераторным и индикаторными) и устанавливают ячейку в центр столика магнитной мешалки.

3. Вставляют в ячейку через отверстие в крышке электролитический ключ, второй конец которого опускают в стаканчик с раствором индифферентного электролита, где находится вспомогательный электрод.

4. Подают на индикаторные электроды поляризующее напряжение (ΔE) от источника постоянного тока (сухая батарея), замкнув индикационную цепь (рис. 4.34). Нужное значение ΔE устанавливают с помощью реостата, контролируя его по милливольтметру.

5. Одновременно с замыканием цепи электролиза включают секундомер. По микроамперметру фиксируют величину тока электролиза.

6. Через каждые 30 с записывают показания микроамперметра. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое возрастание тока в индикационной цепи. Записывают еще три—четыре показания, размыкают цепь электролиза и выключают мешалку.

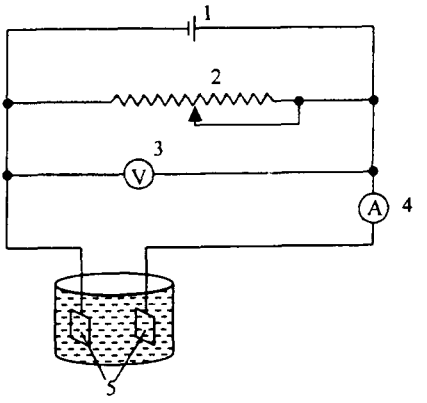


Рис. 4.34. Схема индикационной цепи при амперометрическом определении конечной точки титрования с двумя поляризованными электродами:

1 — источник постоянного тока (гальванический элемент); 2 — реостат; 3 — милливольтметр; 4 — микроамперметр; 5 — индикаторные электроды

7—9. См. указания, приведенные выше в соответствующих пунктах.

10. Строят кривую кулонометрического титрования в координатах "ток в индикационной цепи (мкА) — время электролиза (с)". Точка перегиба на кривой соответствует конечной точке титрования.

Установка для кулонометрического анализа с контролируемым потенциалом. В кулонометрии с контролируемым потенциалом для поддержания постоянного потенциала рабочего электрода могут быть использованы потенциостаты или хроноамперометрическая система. Основной функцией потенциостата при анализе веществ является поддержание потенциала рабочего электрода на заданном уровне.

Установка для кулонометрических определений с контролируемым потенциалом состоит из ячейки, потенциостата и кулонометра. Кулонометрическая ячейка обычно трехэлектродная. Один электрод — рабочий, потенциал которого поддерживается постоянным. Второй электрод — вспомогательный, который в паре с рабочим замыкает цепь электролиза. Третий — электрод сравнения, относительно которого контролируется потенциал рабочего электрода. Все электроды находятся в отдельных камерах ячейки, которые контактируют между собой либо стеклянными

пористыми перегородками, либо через солевые мостики. Материалом рабочего электрода может служить платина, графит, ртуть, иногда золото, серебро и др. Вспомогательные электроды обычно платиновые, стальные или графитовые.

Вопросы и задачи

1. В чем отличие прямой кулонометрии от косвенной кулонометрии, кулонометрии с контролируемым потенциалом и с контролируемым током?

2. Сформулируйте необходимое условие использования электрохимической реакции в кулонометрии.

3. Почему при проведении кулонометрических определений должны отсутствовать побочные реакции?

4. Что представляют собой кривые "ток—потенциал" и какую информацию они содержат?

5. Что такое предельный ток, от чего зависит его величина?

6. Как выбирают потенциал рабочего электрода в кулонометрии с контролируемым потенциалом?

7. Каким образом обеспечивается 100%-ная эффективность тока в кулонометрии с контролируемым потенциалом?

8. Можно ли выбрать потенциал рабочего электрода вне площадки предельного тока? Ответ поясните.

9. По какому закону изменяется ток электролиза, если потенциал рабочего электрода выбран на площадке предельного тока? Для этого условия запишите математическое выражение для тока электролиза в любой момент времени.

10. Как влияет площадь рабочего электрода, скорость перемешивания, температура и объем раствора на процесс электролиза при контролируемом потенциале?

11. Как свести к минимуму время, необходимое для завершения электролиза при контролируемом потенциале?

12. По какой формуле рассчитывают общее количество электричества, затраченное на электропревращение определяемого вещества в потенциостатической кулонометрии?

13. Как можно проинтегрировать кривую "ток—время" при расчете количества электричества, затраченного на электропревращение вещества?

14. Рассчитайте, какое количество $K_4[Fe(CN)_6]$ содержится в растворе, если при его анализе методом кулонометрии с контролируемым потенциалом с использованием медного кулонометра привес медного катода составил 0,021 г?

15. При кулонометрическом определении Co^{2+} из навески 1,2 г сплава в серебряном кулонометре выделилось 0,050 г серебра. Рассчитайте процентное содержание кобальта в пробе.

16. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего ионы Cd^{2+} и Zn^{2+}, за время электролиза получено 0,382 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,931 г серебра. Определите содержание Cd^{2+} и Zn^{2+} в растворе.

17. При кулонометрическом определении Cu^{2+} с контролируемым потенциалом затрачено 73 Кл электричества. Рассчитайте содержание меди в растворе. Сколько и какого газа выделится при этом на вспомогательном электроде?

18. При постоянном потенциале 100 мл раствора $MnSO_4$ окисляется до $KMnO_4$. Определите концентрацию полученного раствора, если в процессе электролиза в кулонометре выделилось 0,340 $дм^3$ H_2.

19. Рассчитайте количество HCl в растворе, если известно, что при анализе его методом кулонометрии с контролируемым потенциалом при использовании кулонометра с иодидом калия концентрация KI уменьшилась с 1,5 до 0,25 н.

20. При кулонометрическом определении с контролируемым потенциалом тиомочевины ($M = 76{,}12$) получили график зависимости "ток—время", затем способом Мак-Невина и Бейкера по графику "логарифм тока—время" нашли, что ток электролиза в начальный момент времени равен 7,5 мА, а коэффициент $k' = 1{,}66 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте количество тиомочевины в анализируемом растворе.

21. Какова роль вспомогательного реагента в кулонометрическом титровании и каким требованиям он должен удовлетворять?

22. Как достигается 100%-ная эффективность тока (100-ный выход по току) в кулонометрическом титровании?

23. Как выбирают величину тока электролиза при кулонометрическом титровании?

24. Как можно кулонометрически определить электронеактивные вещества? Напишите уравнения реакций, которые протекают при этом на генераторном электроде.

25. Какие электрохимические и химические реакции протекают при кулонометрическом титровании восстановителей? Приведите примеры.

26. Как можно определить Fe^{2+} кулонометрическим титрованием? Предложите вспомогательный реагент. Какие при этом протекают реакции (химическая и электрохимическая)? Какие методы индикации конечной точки титрования можно применить в данном случае? Изобразите кривые титрования, получаемые при потенциометрической и амперометрической индикации конечной точки титрования.

27. Какие электрохимические и химические реакции протекают при кулонометрическом титровании окислителей? Приведите примеры.

28. Какие химические и электрохимические реакции протекают при кулонометрическом титровании кислот и оснований.

Изобразите кривую титрования при потенциометрической индикации конечной точки титрования. Какой индикаторный электрод при этом используют?

29. Напишите уравнения химических и электрохимических реакций, протекающих при кулонометрическом титровании фенола с KBr в качестве вспомогательного реагента.

30. Напишите уравнения реакций, осуществляемых при кулонометрическом титровании Zn^{2+} с использованием $K_3[Fe(CN)_6]$ в качестве вспомогательного реагента.

31. Напишите уравнения реакций, протекающих при кулонометрическом титровании Ca^{2+} с использованием в качестве вспомогательного реагента комплексоната ртути (II) в аммиачном буферном растворе.

32. Продолжительность кулонометрического титрования раствора HCl при токе 4 мА равна 12 мин. Какую величину тока надо установить, чтобы сократить время электролиза до 2 мин?

33. Сколько (в мг) пиридина содержится в пробе, если кулонометрическое титрование его генерированными ионами H^+ при токе 10 мА занимает 8,5 мин?

34. Кулонометрическое титрование раствора $K_2Cr_2O_7$ генерированным Fe^{2+} при силе тока 5 мА занимает 5 мин. Рассчитайте содержание хрома в растворе.

35. Какой величины должен быть ток электролиза, чтобы на кулонометрическое титрование 2,92 мг $NaVO_3$ генерированным Fe^{2+} затрачивалось 7 мин?

36. Титрование 0,235 мг тиогликолевой кислоты $HSCH_2COOH$ (M = 92,12) генерированным бромом при токе 5 мА занимает 300 с. Определите, сколько электронов участвует в окислении молекулы кислоты. Сколько времени (в секундах) потребуется для титрования той же навески тиогликолевой кислоты при том же токе генерированным иодом? Окисление данной кислоты иодом — одноэлектронный процесс.

37. Для определения содержания сероводорода в воде в пробу воды 30 мл ввели 2 г KI и титровали кулонометрически при токе 7 мА. Появление синей окраски индикатора крахмала фиксировали через 5,25 мин. Рассчитайте концентрацию H_2S (в мг/л) в пробе.

38. В раствор гидроксихинолина (M = 145,16) добавили 0,5 М раствор KBr. Кулонометрическое титрование полученного раствора при токе 10 мА занимает 7 мин 20 с. Определите содержание гидроксихинолина в растворе.

39. На кулонометрическое титрование аликвотной части раствора тиосульфата натрия в присутствии KI при токе 10 мА затрачено 6 мин 15 с. После добавления такой же аликвотной части раствора $Na_2S_2O_3$ к раствору Cu^{2+} в тех же условиях титрование завершилось за 3 мин 20 с. Рассчитайте содержание $CuSO_4$ в растворе.

40. На кулонометрическое титрование раствора, содержащего аскорбиновую кислоту и цистеин, при токе 1 мА генерированным Br_2 затрачено 12,1 мин, а титрование той же навески генерированным I_2, завершилось за 5 мин. Определите содержание цистеина и аскорбиновой кислоты в навеске. Окисление аскорбиновой кислоты генерированным Br_2 и I_2 — одноэлектронный процесс, окисление цистеина генерированным Br_2 — четырехэлектронный, а генерированным I_2 — одноэлектронный процесс.

41. Кулонометрическое титрование Zn^{2+} генерированным $K_4[Fe(CN)_6]$ занимает 12,5 мин при токе 10 мА. Сколько Zn^{2+} (в мг) содержится в пробе?

Практические работы

Работа 1. Определение кислот

Определение кислот основано на электрогенерации ионов OH^- из H_2O на платиновом катоде. В данном случае сам растворитель является вспомогательным реагентом:

$$\left.\begin{aligned} 2H_2O + 2e^- &\rightleftarrows H_2\uparrow + 2OH^- \\ 2H_3O^+ + 2e^- &\rightleftarrows H_2\uparrow + 2H_2O \end{aligned}\right\} \text{ на электроде}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O \text{ в растворе}$$

После завершения титрования избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изменению окраски кислотно-основного индикатора или потенциометрически (pH-метрически) со стеклянным индикаторным электродом. В анализируемый раствор добавляют индифферентный сильный электролит для повышения электропроводимости раствора.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с визуальной или потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный платиновый электрод — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Стеклянный индикаторный и хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор сульфата калия, 10%-ный.

Раствор фенолфталеина, 1 %-ный.

Анализируемый раствор кислоты, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исходный исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в ячейку для титрования, добавляют 10 мл 10%-ного раствора K_2SO_4, 7 капель фенолфталеина и опускают в раствор генераторный платиновый электрод. В анодную камеру наливают 10%-ный раствор K_2SO_4 и опускают вспомогательный электрод. Электроды должны быть полностью погружены в раствор.

Титрование ведут при токе 5 мА до появления розовой окраски раствора. В момент изменения окраски индикатора выключают секундомер.

Порядок работы на установке и проведения титрования см. в разд. 4.7.2.

Для исключения ошибки, связанной с присутствием в растворе CO_2, проводят также предэлектролиз фонового раствора (раствор сульфата калия). Для этого в ячейку вносят раствор фона и фенолфталеина, доводят объем до 20 мл дистиллированной водой и титруют до изменения окраски индикатора. Титрование повторяют несколько раз с новыми порциями раствора фона и вычисляют среднее значение времени предэлектролиза. Повторяют определение с новыми аликвотными порциями фонового раствора, используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования. При этом поступают согласно описанию в разд. 4.7.2.

За истинное время титрования (t) берут время, затраченное на титрование кислоты в фоновом растворе, за вычетом времени предэлектролиза фона.

Содержание кислоты (в мг) рассчитывают по формуле:

$$g = 0{,}01036 \cdot I \cdot t \cdot M(f_{экв}) \cdot V_к / V_п$$

где I — ток, А; t — время титрования, с; $M(f_{экв})$ — эквивалентная масса кислоты; $V_к$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — вместимость пипетки.

Работа 2. *Определение констант диссоциации слабых кислот*

Высокая точность кулонометрического титрования дает возможность надежно определять концентрацию кислоты HA в растворе в различные моменты титрования электрогенерированными ионами OH^- и использовать эти количественные данные для расчета константы диссоциации K_a:

$$K_a = \left(\frac{[A^-]_i + [H^+]_i}{[HA]_i - [H^+]_i} \right) \cdot [H^+]_i$$

где $[HA]_i$ — концентрация кислоты, оставшейся в ячейке при кулонометрическом титровании в момент времени t_i. Эта концен-

трация равна разности между исходным количеством кислоты в ячейке C°_{HA} и количеством оттитрованной ее части $[A^-]_i$ в момент времени t_i:

$$[HA]_i = C^{\circ}_{HA} - [A^-]_i$$

Концентрацию $[A^-]$ рассчитывают по данным кулонометрического титрования кислоты:

$$[A^-]_i = 0{,}01036 \cdot I \cdot t_i / V$$

где V — общий объем раствора в ячейке; I — ток электролиза, А; t_i — время генерации, с.

Исходную концентрацию кислоты C_0 также определяют кулонометрическим титрованием отдельных аликвотных порций раствора кислоты. Зная C_0, находят концентрацию кислоты в ячейке до начала титрования:

$$C^{\circ}_{HA} = C_0 \cdot V_1 / V$$

где V_1 — объем кислоты, введенной в ячейку; V — общий объем раствора в ячейке, складывающийся из объемов раствора электролита и раствора кислоты.

В данной работе требуется определить константу диссоциации уксусной кислоты. Диссоциация уксусной кислоты в водном растворе протекает согласно уравнению:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Концентрацию уксусной кислоты находят, титруя ее кулонометрически электрогенерированными ионами OH^-:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный платиновый электрод — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Стеклянный индикаторный и хлоридсеребряный электроды сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор сульфата калия, 10%-ный.

Раствор уксусной кислоты, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Определяют концентрацию уксусной кислоты в исходном растворе, анализ выполняют по методике, описанной в работе 1, с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Сначала проводят предэлектролиз фонового электролита, фиксируя время электролиза t_1 до достижения pH = 8. Затем титруют кислоту до достижения того же значения pH и фиксируют время электролиза t_2. Каждое титрование повторяют по 3—5 раз и берут для расчета среднее значение t_1 и t_2. Начальную концентрацию уксусной кислоты рассчитывают по формуле:

$$C_0 = 0{,}01036 \cdot I \cdot t_i / V$$

где I — ток электролиза, А; $t = (t_2 - t_1)$ — время электролиза, с; V — объем кислоты, взятый для титрования, мл.

Затем вносят в ячейку пипеткой 10 мл фонового электролита и 10 мл уксусной кислоты установленной концентрации C_0 и проводят кулонометрическое титрование, через каждые 60 с останавливая электролиз и измеряя pH раствора. Заканчивают титрование при достижении pH = 7. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу:

№	t_i	pH_i	$[H^+]_i$	$[A^-]_i$	$[HA]_i$	K_a

Рассчитывают несколько значений K_a по полученным данным, затем находят среднее арифметическое $\overline{K}_a$ и доверительный интервал определения.

При выполнении учебно-исследовательской работы требуется

а) сравнить полученное среднее значение $\overline{K}_a$ со справочной величиной;

б) провести сравнительную оценку различных методов определения констант диссоциации K_a и K_b.

Работа 3. *Определение перманганата калия и дихромата калия*

Определение $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ проводится кулонометрическим редоксметрическим титрованием ионами Fe^{2+}, электрогенерированными восстановлением Fe^{3+}. При этом протекают следующие реакции:

$$\left.\begin{aligned} &Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \\ &MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \\ &Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{aligned}\right\} \text{ на электроде}$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$
} в растворе

Конечную точку титрования можно обнаружить потенциометрическим или амперометрическим методом.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный платиновые электроды — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0,2 М в 2 М растворе H_2SO_4 (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исходный исследуемый раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят с помощью пипетки 10 мл раствора в кулонометрическую ячейку, приливают 10 мл вспомогательного реагента и опускают генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при токе 5 мА.

По результатам титрования строят кривую кулонометрического титрования и определяют конечную точку титрования. Расчет количества $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 4. *Определение гипофосфита и фосфита при совместном присутствии в электролитах химического никелирования*

Для химического никелирования диэлектриков применяют электролиты, содержащие гипофосфит в качестве восстановителя никеля. Одновременно с реакцией восстановления металла на покрываемой поверхности идет восстановление гипофосфит-анионов $H_2PO_2^-$ до элементного фосфора, включаемого таким образом в состав осадка, а в растворе происходит накопление продукта этой реакции — фосфит-ионов $H_2PO_3^-$. В некоторых случаях фосфит вводят специально, так как он оказывает влияние на скорость процесса восстановления и качество покрытий.

Количественное определение гипофосфита и фосфита при их одновременном присутствии в электролитах необходимо для вы-

бора условий получения покрытий с заданными характеристиками, а также регенерации электролитов.

Определение гипофосфита основано на кулонометрическом титровании продуктов, полученных после предварительно проведенной серии операций с пробой электролита. Сначала пробу электролита обрабатывают солями железа(III), взятыми в большом избытке. При этом происходит окисление гипофосфита до фосфита и выделяется эквивалентное гипофосфиту количество двухвалентного железа:

$$2Fe^{3+} + H_2PO_2^- + 3H_2O \rightleftarrows 2Fe^{2+} + H_2PO_3^- + 2H_3O^+$$

Затем пробу обрабатывают избыточным, по отношению к образовавшемуся Fe^{2+}, количеством перманганата калия, остаток которого титруют кулонометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования электрогенерированными на катоде из раствора Fe^{3+} ионами Fe^{2+}. При этом протекают следующие реакции:

в растворе $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

на электроде (катоде) $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$

Фосфит в электролите определяют кулонометрическим титрованием бромом, электрогенерированным на платиновом аноде из раствора бромида калия, с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. При этом протекают следующие реакции:

на электроде (аноде) $2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^-$

в растворе $H_2PO_3^- + Br_2 + 3H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + 2Br^- + 2H_3O^+$

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный платиновые электроды — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Раствор $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0,2 М в 2 М растворе H_2SO_4 (вспомогательный реагент).

Раствор $KMnO_4$, 0,01 М.

Фосфатный буферный раствор $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, 0,5 М (pH ≈ 6,5).

Раствор KBr, 4 М (вспомогательный реагент).

Пипетки вместимостью 1 и 2 мл.

Анализируемый раствор электролита химического никелирования.

Выполнение работы

Определение гипофосфита. В ячейку для титрования последовательно вводят 13 мл раствора $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 18 мл 2 М раствора H_2SO_4. Затем вносят (по указанию преподавателя от 0,5 до 5,0 мл) строго определенное количество разбавленного (1:100) электролита химического никелирования и доводят раствор объема в ячейке дистиллированной водой до 50 мл. Полученный раствор кипятят 20 мин (слабое кипение!), охлаждают до комнатной температуры и добавляют от 0,5 до 1,0 мл (по указанию преподавателя) раствора $KMnO_4$. Титрование ведут при токе 5 мА (см. методику в работе 1). По результатам титрования строят кривую кулонометрического титрования и определяют время титрования t_1 (в секундах).

В тех же условиях кулонометрически проводят стандартизацию раствора перманганата калия. Для этого вводят в ячейку в той же последовательности все компоненты, кроме исследуемого электролита и доводят объем приблизительно до 50 мл дистиллированной водой. Кулонометрическое титрование проводят при той же величине тока и определяют время титрования t_2 (в секундах).

Содержание гипофосфита (в г/л) рассчитывают по формуле:

$$g = 0{,}01036 \cdot I \cdot (t_2 - t_1) \cdot M(1/2NaH_2PO_2 \cdot H_2O) \cdot 10/V_п$$

где $V_п$ — объем анализируемого электролита, мл; t_2, t_1 — время титрования раствора перманганата и электролита соответственно, с; I — ток, А; $M(1/2NaH_2PO_2 \cdot H_2O)$ — эквивалентная масса гипофосфита.

Определение фосфита. В ячейку для титрования последовательно вводят 10 мл раствора KBr и 40 мл фосфатного буферного раствора, нагревают до 50 °С и проводят предокисление фона при токе 5 мА до значения потенциала рабочего электрода 0,62 В относительно хлоридсеребряного электрода. Затем добавляют пробу электролита (1—2 мл) и титруют кулонометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования при токе 5 мА. Содержание фосфита рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной выше.

Работа 5. Определение ионов Cu^{2+}

Определение Cu^{2+} основано на обратном кулонометрическом титровании иода, выделившегося в результате реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I \rightleftarrows 2CuI\downarrow + I_2 \text{ в растворе}$$

К выделившемуся иоду добавляют избыток $Na_2S_2O_3$ и после протекания реакции

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2I^- + S_4O_6^{2-} \text{ в растворе}$$

оставшийся в избытке тиосульфат натрия титруют иодом, электрогенерированным на платиновом аноде из вспомогательного реагента KI:

$$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^- \text{ на электроде}$$

Конечную точку титрования определяют визуально по изменению окраски крахмала либо инструментальными методами (потенциометрически или амперометрически с двумя поляризованными платиновыми электродами).

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с визуальной (или инструментальной) индикацией конечной точки титрования.

Генераторный платиновый электрод — пластина размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 5 мл и 10 мл.

Раствор $Na_2S_2O_3$, 0,2 М.

Раствор KI, 0,2 М (вспомогательный реагент).

Раствор крахмала, 1%-ный.

Анализируемый раствор $CuSO_4$, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Предварительно проводят кулонометрическое титрованйе раствора $Na_2S_2O_3$. Для этого 10 мл раствора переносят в ячейку для титрования, приливают 10 мл вспомогательного реагента, 7 капель раствора крахмала и опускают в ячейку генераторный платиновый электрод. Титрование ведут при токе 5 мА до появления синей окраски крахмала. Фиксируют время титрования t_1.

Исследуемый раствор $CuSO_4$ доводят в мерной колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают, переносят пипеткой 5 мл полученного раствора в ячейку для титрования и приливают 10 мл раствора KI. Затем добавляют пипеткой 10 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 7 капель раствора крахмала. Далее проводят титрование так же, как при определении тиосульфата натрия. Фиксируют время титрования t_2.

Расчет количества $CuSO_4$ проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 1 (где $t = t_1 - t_2$).

Работа 6. *Определение формальдегида, ионов Cu^{2+} и комплексона III в электролитах химического меднения*

Процессы химического меднения дают возможность получать слой металла, обладающего малой пористостью и равномерностью покрытия. Наиболее распространенным восстановителем, используемым в растворах химического меднения, является фор-

мальдегид CH_2O, который позволяет получать покрытия при комнатной температуре. В растворе электролита формальдегид присутствует в виде метиленгликоля $CH_2(OH)_2$ и его аниона $CH_2(OH)O^-$, с ионами меди протекает автокаталитическая реакция:

$$2CH_2(OH)O^- + Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu + H_2\uparrow + 2HCOO^- + 2H_2O$$

Электролитом химического меднения служит раствор состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 20 г/л, комплексон III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) — 40 г/л, формальдегид — 10 г/л, NaOH — 5 г/л.

Определение формальдегида основано на окислении его избытком стандартного раствора иода в щелочной среде и кулонометрическом обратном титровании оставшегося количества иода. Ионы меди Cu^{2+} определяют путем разрушения ее комплекса с комплексоном III, в виде которого она находится в электролите, серной кислотой и с последующим кулонометрическим титрованием Cu^{2+}. Определение CH_2O и $CuSO_4$ в электролите проводят последовательно с использованием одной порции раствора. Для определения свободного комплексона III, не связанного в комплекс с Cu^{2+}, в анализируемый раствор вводят избыток стандартного раствора $CuSO_4$ и проводят кулонометрическое обратное титрование оставшегося $CuSO_4$.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования.

Генераторный платиновый электрод — пластина размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Мерные колбы вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 мл.

Раствор KI, 0,2 М (вспомогательный реагент).

Раствор H_2SO_4, 1 М.

Раствор NaOH, 2 М.

Раствор крахмала, 1%-ный.

Раствор $Na_2S_2O_3$, 0,05 М.

Раствор I_2, 0,05 М.

Раствор $CuSO_4$, 0,002 М.

Анализируемый раствор электролита химического меднения.

Выполнение работы

Стандартизация растворов CH_2O и $CuSO_4$. Стандартизацию растворов проводят кулонометрически по методике, описанной в работе 5. Для этого аликвотные порции исследуемых растворов, а именно 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$, 5 мл раствора $CuSO_4$ с добавлением 0,5 мл 0,05 М $Na_2S_2O_3$ титруют кулонометрически при токе

6 мА. Рассчитывают время, затраченное на титрование 1 мл этих растворов, t (в секундах).

Стандартизация раствора I_2. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят пипеткой 20 мл раствора иода, добавляют 10 мл раствора NaOH, хорошо перемешивают и оставляют раствор на 15 мин. Затем добавляют ~10 мл раствора H_2SO_4 до слабокислой реакции (контроль по универсальному индикатору), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для стандартизации полученного раствора 5 мл пипеткой переносят в ячейку, добавляют 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$ (при этом раствор должен обесцветиться), 5 мл раствора KI, 7 капель раствора крахмала и титруют кулонометрически генерированным I_2 при токе 6 мА до появления голубой окраски крахмала. Фиксируют время титрования t_1.

Определение содержания CH_2O и $CuSO_4$. Вносят пипеткой 1 мл анализируемого электролита в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют точно 20 мл стандартного раствора I_2 с помощью пипетки и 10 мл раствора NaOH, хорошо перемешивают и оставляют раствор на 15 мин. Затем нейтрализуют его раствором H_2SO_4 (~10 мл) до слабокислой реакции (контроль по универсальному индикатору), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В ячейку переносят пипеткой 5 мл полученного раствора, добавляют с помощью пипетки 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$ (при этом раствор должен обесцветиться), 5 мл раствора KI, 7 капель раствора крахмала и титруют кулонометрически генерированным I_2 при токе 6 мА до появления голубой окраски крахмала. В момент появления окраски быстро отключают ток и фиксируют время, затраченное на титрование формальдегида, t_2.

Затем в ячейку добавляют 5 мл раствора H_2SO_4, 0,5 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и снова титруют генерированным I_2 при токе 6 мА до появления голубой окраски. Фиксируют время титрования t_3.

Содержание формальдегида CH_2O (в мг) в ячейке рассчитывают по разности между временем t_2, затраченным на титрование его в растворе электролита, и временем титрования стандартного раствора иода t по формуле:

$$g = 0{,}01036 \cdot I \cdot (t_2 - t_1) \cdot M(1/2CH_2O)$$

где I — ток, А; с; $M(1/2CH_2O)$ — эквивалентная масса CH_2O.

Содержание $CuSO_4$ (в мг) в ячейке рассчитывают по разности между временем t, затраченным на титрование 0,5 мл стандартного раствора $Na_2S_2O_3$, и временем t_3, затраченным на титрование электролита, по формуле:

$$g = 0{,}01036 \cdot I \cdot (t - t_3) \cdot M(CuSO_4)$$

Определение содержания свободного комплексона III. Вносят пипеткой 2 мл анализируемого электролита в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды, нейтрализуют раствором H_2SO_4 до pH 5—6 (контроль по универсальному индикатору), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В ячейку переносят пипеткой 5 мл полученного раствора, добавляют последовательно 5 мл раствора $CuSO_4$, 10 мл раствора KI, 0,5 мл раствора $Na_2S_2O_3$, 7 капель раствора крахмала и титруют кулонометрически генерированным I_2 при токе 6 мА до появления голубой окраски крахмала. Фиксируют время t_4.

Содержание комплексона III (в мг) в ячейке рассчитывают по разности между временем, затраченным на титрование раствора электролита, t_4 и временем t', затраченным на титрование 5 мл стандартного раствора $CuSO_4$, по формуле:

$$g = 0{,}01036 \cdot I \cdot (t_4 - t') \cdot M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$$

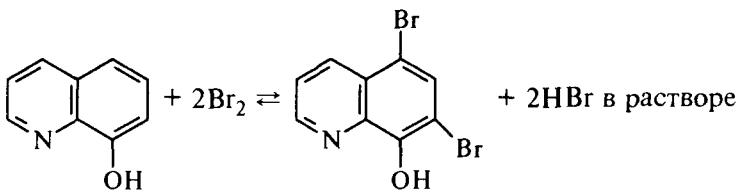
где $M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ — молярная масса комплексона III.

Затем рассчитывают содержание компонентов (в г/л) в анализируемом растворе электролита.

Работа 7. *Определение 8-гидроксихинолина*

Определение основано на бромировании 8-гидроксихинолина электрогенерированным на платиновом аноде Br_2 из вспомогательного реагента KBr:

$$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^- \text{ на электроде}$$



Конечную точку титрования устанавливают амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с амперометрической индикацией конечной точки титрования с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Генераторный и два индикаторных платиновых электрода — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор KBr, 0,4 М (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор 8-гидроксихинолина, ~10^{-2} М.

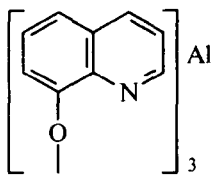
Выполнение работы

Исходный исследуемый раствор 8-гидроксихинолина разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в кулонометрическую ячейку, добавляют 10 мл вспомогательного реагента, опускают в раствор генераторный и два индикаторных электрода, на которые подается поляризующее напряжение ΔE = 200 мВ. Титрование ведут при токе 5 мА. Порядок выполнения работы и проведения титрования см. в разд. 4.7.2.

По данным титрования строят кривую зависимости "ток индикационной цепи (мкА) — время (с)" и находят конечную точку титрования. Расчет количества 8-гидроксихинолина проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 8. *Определение ионов* Al^{3+}

При определенном pH раствора ионы Al^{3+} образуют с 8-гидроксихинолином кристаллический осадок состава



При растворении этого осадка в кислоте выделяется стехиометрическое количество 8-гидроксихинолина, который титруют бромом, электрогенерированным из вспомогательного реагента KBr (см. предыдущую работу).

Конечную точку титрования устанавливают амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы

Установка и электроды, см. работу 7.

Стаканы вместимостью 100 мл.

Раствор KBr, 0,4 М в 0,1 М растворе H_2SO_4 (вспомогательный реагент).

Уксуснокислый или этаноловый раствор 8-гидроксихинолина, 1%-ный.

Раствор HCl, 2 М.

Боратный буферный раствор, pH = 9,5.

Анализируемый раствор соли алюминия, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исходный исследуемый раствор Al^{3+} разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл полученного раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл боратного буферного раствора и 2 мл раствора 8-гидроксихинолина. Раствор с осадком нагревают до кипения и ставят на водяную баню на 20 мин. Через бумажный фильтр отфильтровывают осадок, промывая его сначала горячей, потом холодной дистиллированной водой. Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячего раствора HCl, промывают фильтр горячей дистиллированной водой. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Аликвотную порцию полученного раствора 10 мл вносят в кулонометрическую ячейку, добавляют 10 мл раствора KBr, опускают в раствор генераторный и два индикаторных электрода, на которые подается поляризующее напряжение ΔE = 200 мВ. Титрование ведут при токе 5 мА. Порядок работы на установке и проведения титрования см. в разд. 4.7.2.

По данным титрования строят график зависимости "ток индикационной цепи (мкА) — время (с)". Точка перегиба на кривой соответствует конечной точке титрования.

Содержание алюминия (в мг) рассчитывают по формуле аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 9. *Определение тиогликолевой кислоты*

Определение основано на окислении тиогликолевой кислоты до дисульфида электрогенерированным I_2 или до сульфокислоты электрогенерированным Br_2:

$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^-$ на электроде

$2HSCH_2COOH + I_2 \rightleftarrows HOOCCH_2SSCH_2COOH + 2HI$ в растворе

или

$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^-$ на электроде

$HSCH_2COOH + 2Br_2 + 2H_2O \rightleftarrows HO_2SCH_2COOH + 4HBr$ в растворе

Конечную точку титрования устанавливают потенциометрическим методом.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный платиновые электроды — пластины размером 1 × 1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор KI или KBr, 0,1 М (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор тиогликолевой кислоты, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исследуемый раствор тиогликолевой кислоты разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в кулонометрическую ячейку, приливают 10 мл раствора KI (в случае титрования генерированным I_2) или 10 мл раствора KBr (в случае титрования генерированным Br_2) и опускают в раствор генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при токе 10 мА. Порядок работы на установке и проведения титрования см. в разд. 4.7.2.

По результатам титрования строят кривую зависимости "потенциал—время" и по ней находят конечную точку титрования. Содержание тиогликолевой кислоты рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 10. *Определение галогенид-ионов*

Широко применяемый метод определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов основан на реакции их осаждения ионами серебра, генерируемыми при анодном растворении серебряного электрода. При этом протекают следующие реакции:

$$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^- \text{ на электроде}$$

$$\left.\begin{aligned} Cl^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgCl\downarrow \\ Br^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgBr\downarrow \\ I^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgI\downarrow \end{aligned}\right\} \text{ в растворе}$$

Конечную точку титрования устанавливают потенциометрическим методом.

Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный серебряные электроды.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор $NaNO_3$, 0,4 М в 0,05 М растворе $HClO_4$.
Анализируемый раствор галогенида, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл полученного раствора в кулонометрическую ячейку, добавляют 15 мл раствора $NaNO_3$, опускают в раствор генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при токе 5 мА. Порядок работы на установке и проведение титрования см. в разд. 4.7.2.

По данным титрования строят кривую зависимости "потенциал—время" и по ней находят конечную точку титрования. Содержание галогенида рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 11. *Определение ионов* Zn^{2+}

Определение основано на реакции осаждения ионов цинка гексацианоферрат(II)-ионами, генерируемыми из гексацианоферрат(III)-ионов на платиновом катоде в кислых растворах. При этом протекают следующие реакции:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-} \text{ на электроде}$$

$$3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow \text{ в растворе}$$

Конечную точку титрования определяют потенциометрическим или амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы

Установка и электроды, см. работу 9.

Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,2 М в буферной смеси, pH = 1—3 (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор соли цинка, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Исследуемый раствор соли цинка разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл в кулонометрическую ячейку, добавляют 15 мл раствора вспомогательного реагента, опускают в раствор генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при токе 5 мА. Порядок работы на установке и проведения титрования см. в разд. 4.7.2.

По данным титрования строят кривую зависимости "потенциал—время" при потенциометрической индикации или "ток—время" при амперометрической индикации и по ней находят конеч-

ную точку титрования. Содержание цинка рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной в работе 1.

Работа 12. Определение ионов Fe^{2+}

Ионы Fe^{2+} определяют по реакции электроокисления в кислых растворах до Fe^{3+} при контролируемом потенциале платинового рабочего электрода (+0,95 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения):

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^- \quad \text{на электроде}$$

Для проведения анализа методом кулонометрии с контролируемым потенциалом предварительно снимают вольтамперные кривые в фоновом растворе в отсутствие и в присутствии определяемого вещества. По вольтамперной кривой находят область потенциалов, в которой достигается предельный ток определяемого вещества.

Приборы и реактивы

Потенциостат.

Рабочий электрод — платиновая пластина размером 1 × 1 см для снятия вольтамперной кривой и платиновая сетка для проведения кулонометрического анализа.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Пипетка вместимостью 2 мл.

Раствор H_2SO_4, 1 М.

Анализируемый раствор соли Fe^{2+}, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Снятие вольтамперной кривой и выбор потенциала рабочего электрода. Исследуемый раствор соли Fe^{2+} разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В ячейку вводят 40 мл раствора H_2SO_4 и 2 мл приготовленного раствора Fe^{2+}, погружают в раствор платиновый электрод (пластина) и соединяют электролитическими ключами рабочую камеру с камерами вспомогательного электрода и электрода сравнения. Все электроды подсоединяют к соответствующим клеммам потенциостата. Снимают вольтамперную кривую, начиная запись от начального равновесного потенциала, как описано в разд. 4.7.2.

По полученной кривой $I = f(E)$ выбирают потенциал рабочего электрода, при котором проводят далее кулонометрическое определение Fe^{2+}.

Определение ионов Fe^{2+}. Предварительно проводят предэлектролиз фонового раствора. Для этого в электрохимическую ячейку опускают якорь магнитной мешалки и вносят 40 мл раствора H_2SO_4. Рабочий электрод погружают в раствор так, чтобы оста-

вался минимальный зазор между дном ячейки и электродом для свободного перемешивания. Подсоединяют электроды к соответствующим клеммам. Включают магнитную мешалку.

На источнике начального напряжения потенциостата устанавливают выбранный потенциал рабочего электрода, подают напряжение на ячейку потенциостата и в течение 15 мин ведут предэлектролиз фонового раствора. Затем отключают ячейку, быстро вводят в нее пипеткой 0,5 мл анализируемого раствора и снова проводят электролиз в течение 5—7 мин с записью на диаграммной ленте изменения тока во времени.

Повторяют определение Fe^{2+} с новой порцией фонового раствора.

Расчет количества электричества, прошедшего через ячейку, проводят по способу Мак-Невина и Бейкера. По графику $I_t = f(t)$ находят значения тока, соответствующие времени электролиза: 15, 30, 60 с и далее через каждые 60 с (всего 8—10 точек). Полученные данные записывают в таблицу:

t, с	I_t, мкА	$\lg I_t$

Строят график зависимости $\lg I_t = f(t)$, по которому находят значение I_0 (см. рис. 4.30).

Для трех произвольных точек (t, I_t) рассчитывают значения коэффициента k' (см. разд. 4.7.1) и берут среднюю величину. Далее рассчитывают количество электричества Q и содержание железа в анализируемом растворе по формуле Фарадея.

Работа 13. *Определение тиокарбамида*

Тиокарбамид определяют по реакции электроокисления в кислых растворах до дисульфида при контролируемом потенциале платинового рабочего электрода (+0,85 В относительно хлорид-серебряного электрода сравнения):

$$2H_2NCSNH_2 \rightleftarrows HN{=}C(NH_2)SSC(NH_2){=}NH + 2H^+ + 2e^-$$

на электроде

Приборы и реактивы

Потенциостат.

Электроды, см. работу 12.

Раствор H_2SO_4, 0,5 М.

Раствор K_2SO_4, 10%-ный.

Анализируемый раствор тиокарбамида, ~10^{-2} М.

Выполнение работы

Снятие вольтамперной кривой и выбор потенциала рабочего электрода. Исследуемый раствор в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В ячейку вводят фоновый раствор (15 мл раствора K_2SO_4 и 15 мл раствора H_2SO_4) и 2 мл приготовленного раствора тиокарбамида, погружают платиновый электрод (пластина) и соединяют электролитическими ключами рабочую камеру с камерами вспомогательного электрода и электрода сравнения. Снимают вольтамперную кривую, начиная запись от равновесного потенциала, как описано в разд. 4.7.2. По полученной кривой $I = f(E)$ выбирают потенциал рабочего электрода, при котором проводят далее кулонометрическое определение тиокарбамида.

Определение тиокарбамида. Предварительно осуществляют предэлектролиз фонового раствора. Для этого в электрохимическую ячейку опускают якорь магнитной мешалки и вводят фоновый раствор, подсоединяют электроды к соответствующим клеммам потенциостата, включают магнитную мешалку. На источнике начального напряжения потенциостата устанавливают выбранный потенциал рабочего электрода и в течение 15 мин ведут электролиз фонового раствора. Затем при отключенной ячейке быстро вводят в нее анализируемый раствор и снова проводят электролиз в течение 5—7 мин с записью на диаграммной ленте изменения тока во времени.

Количество электричества и содержание тиокарбамида в анализируемом растворе рассчитывают, как описано в предыдущей работе.

Работа 14. *Определение фосфора в фосфорсодержащих удобрениях*

В производстве фосфорсодержащих удобрений необходим постоянный контроль продуктов переработки сырья на содержание в них фосфора. Для этого применим метод кулонометрического определения фосфора, основанный на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим электровосстановлением кислоты на платиновом рабочем электроде при контролируемом потенциале.

Кислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ является сильным окислителем и легко восстанавливается на катоде из желтой до синей формы за счет восстановления молибдена до Mo^V или Mo^{IV}. Вольтамперная кривая восстановления этой кислоты имеет пять волн предельного диффузионного тока, последняя из которых выражена слабо. Электровосстановление на первой волне идет с участием одного электрона, на второй и третьей — с участием четырех электронов. Четвертая и пятая волны находятся в области отрицательных по-

тенциалов и осложняются одновременным восстановлением водорода на платиновом катоде.

Приборы и реактивы

Потенциостат.

Электроды, см. работу 12.

Раствор фонового электролита 0,2 М по HCl, 0,02 М по Na_2MoO_4, 0,025 М по винной кислоте.

Концентрированные растворы HCl и HNO_3.

Ацетон.

Фосфорсодержащее удобрение в виде гранул.

Выполнение работы

Снятие вольтамперной кривой и выбор потенциала рабочего электрода. Предварительно регистрируют вольтамперную кривую с использованием раствора желтой формы фосфорномолибденовой кислоты, (приготовление см. ниже). На потенциостате задают развертку потенциала от 0,6 до −0,3 В со скоростью 2 или 5 мВ/с. Снимают вольтамперную кривую, как описано в разд. 4.7.2.

Рабочий потенциал выбирают таким образом, чтобы он соответствовал средней части плато предельного тока первой волны.

Растворение пробы. Навеску (~0,5 г) удобрения, взятую на аналитических весах, переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 50—100 мл, смачивают 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO_3 (3:1), накрывают часовым стеклом и медленно нагревают, доводя до кипения (*слабое кипение около 30 мин!*), время от времени перемешивая стеклянной палочкой. Затем раствор разбавляют в два раза дистиллированной водой, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

При определении содержания водорастворимой части удобрения (в пересчете на P_2O_5) навеску удобрения, взятую на аналитических весах, растирают в ступке пестиком, смачивают дистиллированной водой и снова растирают. Дают жидкости отстояться и затем, не перенося остатка, сливают ее на фильтр (белая лента), собирая фильтрат в мерную колбу. Остаток обрабатывают водой еще три раза, каждый раз растирая его в ступке. После этого остаток переносят на фильтр, промывают водой до тех пор, пока мерная колба практически не заполнится, и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Определение фосфора. Аликвотные части полученного раствора (0,1—0,5 мл, по указанию преподавателя) отбирают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 10 мл фонового электролита, 25 мл ацетона и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Выдерживают раствор 15 мин до образования

желтой формы фосфорномолибденовой кислоты. Затем из мерной колбы раствор переносят в кулонометрическую ячейку, в которую помещают сетчатый платиновый электрод, и проводят кулонометрический анализ при контролируемом потенциале рабочего электрода, предварительно выбранном на вольтамперной кривой. Анализ проводят, как описано в работе 12.

Для расчета количества электричества полученную на диаграммной ленте кривую падения тока во времени обрабатывают по методу Мак-Невина и Бейкера и рассчитывают содержание P_2O_5 (в % масс.) в техническом продукте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 167 с.
2. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 398 с.
3. *Бонд А. М.* Полярографические методы в аналитической химии. Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 328 с.
4. *Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 239 с.
5. *Будников Г. К. и др.* Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроэлектродами. М.: Наука, 1994, 239 с.
6. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. Кн. 2. М.: Высшая школа, 1989. 374 с.
7. *Девис С., Джеймс А.* Электрохимический словарь. Пер. с англ./ Под ред. Л. Г. Феоктистова. М.: Мир, 1979. 284 с.
8. *Долежаль Я., Мусил И.* Полярографический анализ минерального сырья. М.: Мир, 1980. 262 с.
9. *Заринский В. А., Ермаков В. И.* Высокочастотный химический анализ. Применение токов высокой частоты в аналитических и физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1970. 200 с.
10. *Зозуля А. П.* Кулонометрический анализ. Л.: Химия, 1968. 159 с.
11. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
12. *Каплан Б. Я., Пац Р. Г., Салихджанова Р. М.-Ф.* Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. 264 с.
13. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. 267 с.
14. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Кн.3. М.: Химия, 1977. 488 с.
15. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
16. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1977. 454 с.
17. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 351 с.
18. *Майстроенко В. Н. и др.* Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. М.: Химия, 1996, 319 с.
19. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
20. *Практикум по физико-химическим методам анализа.* Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 245 с.
21. *Сонгина О. А., Захаров В. А.* Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979. 304 с.
22. *Физико-химические методы анализа.* Практическое руководство. Под ред. В. Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. 373 с.
23. *Худякова Т. А., Крешков А. П.* Теория и практика кондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографические методы широко применяются в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа смеси газообразных, жидких и твердых веществ, препаративного выделения соединений и для изучения физико-химических свойств газов и растворов.

Развитие хроматографии как метода разделения и метода анализа еще далеко не закончено. Различные хроматографические методы отработаны в разной степени. Частично это объясняется просто разным "временем рождения" методов. Хроматография в жидкостном адсорбционном варианте была открыта М. С. Цветом в 1903 г., капиллярная газовая хроматография разработана М. Галеем в 1957 г., а сверхкритическая флюидная хроматография разрабатывается только сейчас.

5.1. Общие вопросы теории хроматографических методов

В этой главе изложены общие представления о хроматографии, рассмотрены основные принципы хроматографического разделения и процедур оптимизации. Знание теоретических основ хроматографии позволяет глубже понять суть сложного процесса разработки методов и методик хроматографического анализа.

5.1.1. Сущность методов хроматографии и их классификация

Хроматография — это динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижная, а другая — подвижная, непрерывно перемещающаяся вдоль неподвижной фазы.

В зависимости от способа перемещения анализируемой смеси вдоль слоя неподвижной фазы различают проявительный (элюционный), вытеснительный и фронтальные методы хроматографии.

Проявительный (элюционный) метод заключается в том, что хроматографируемые вещества переносятся через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы — *элюента*, сорбирующегося слабее любого вещества разделяемой смеси. На выходе из слоя неподвижной фазы разделенные вещества размещаются зонами в потоке элюата, в промежутке между которыми выходит чистый элюент.

Вытеснительный метод заключается в переносе разделяемой смеси потоком подвижной фазы — вытеснителя, сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси. При этом образуются отдельные зоны, содержащие вещества, располагающиеся в порядке возрастания их сорбируемости.

Во фронтальном методе смесь непрерывно пропускается через слой неподвижной фазы, при этом образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов в порядке возрастания их сорбируемости.

Существуют другие методы выполнения хроматографии, например, хроматермография, градиентная хроматография, вакантохроматография, хроматодистилляция и электрохроматография.

В табл. 5.1 приведена классификация хроматографических методов разделения, учитывающая ряд признаков: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм разделения, технику выполнения хроматографии.

Таблица 5.1. **Классификация хроматографических методов разделения**

Вид хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Доминирующий механизм разделения	Техника выполнения хроматографии
Газовая хроматография				
Газо-адсорбционная	Газ	Твердое тело	Адсорбция	Колоночная
Газо-жидкостная	Газ	Жидкость на поверхности твердого носителя	Распределение (растворение)	Колоночная
Жидкостная хроматография				
Твердо-жидкостная	Жидкость	Твердое тело	Адсорбция	Колоночная, плоскостная
Жидкость-жидкостная	Жидкость	Жидкость на поверхности твердого носителя	Распределение	Колоночная, плоскостная
Ионообменная	Жидкость	Твердое тело	Ионный обмен	Колоночная, плоскостиая
Гель-проникающая	Жидкость	Жидкость в порах геля	Диффузия молекул	Колоночная, плоскостная
Осадочная	Жидкость	Твердое тело	Образование малорастворимых соединений	Колоночная, плоскостная
Комплексообразовательная	Жидкость	Жидкость на поверхности твердого носителя	Образование комплексных соединений	Колоночная, плоскостная
Окислительно-восстаиовительная	Жидкость	Твердое тело	Окисление — восстановление	Колоночная, плоскостная

5.1.2. Хроматограмма. Параметры удерживания

Для описания колоночного варианта хроматографического процесса используют метод выходной кривой. При этом регистрируют изменение свойства потока элюата, содержащего хроматографируемое вещество. Кривую зависимости свойства потока элюата (концентрация элюата или пропорциональная ей величина) от его объема или времени прохождения называют *хроматограммой*. Хроматограммы бывают дифференциальные, показывающие мгновенное значение какого-либо свойства потока подвижной фазы в определенный промежуток времени, и интегральные, показывающие суммарное значение какого-либо свойства подвижной фазы за определенный промежуток времени. На рис. 5.1 представлена дифференциальная хроматограмма.

Пики на дифференциальной хроматограмме соответствуют отдельным компонентам анализируемой смеси. Основными параметрами хроматографического пика являются его высота и ширина. Высота пика (h) — перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Ширина пика (μ) — отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к сторонам пика, $\mu_{0,5}$ — расстояние между точками контура пика на середине его высоты, μ_e — расстояние между точками контура пика на высоте h/e, где e — основание натурального логарифма.

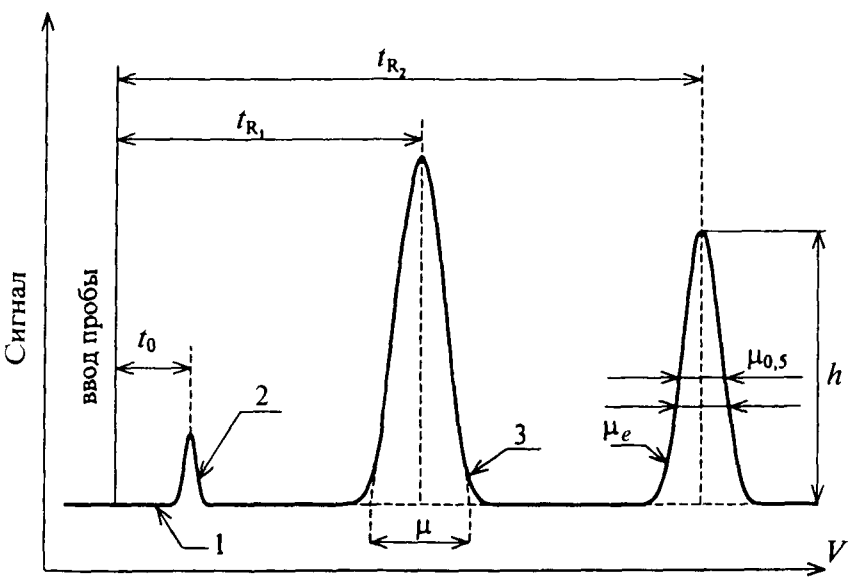


Рис. 5.1. Дифференциальная хроматограмма:
1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующегося вещества; 3 — пик определяемого вещества

Сорбционную способность хроматографируемого вещества характеризуют *временем удерживания* t_R и *объемом удерживания* V_R. Временем (объемом) удерживания называют время (объем элюента) от момента ввода пробы вещества в поток подвижной фазы до момента выхода из колонки зоны вещества с максимальной концентрацией (на хроматограмме — до максимум пика). Объем удерживания рассчитывают по формуле:

$$V_R = t_R \cdot \upsilon, \tag{5.1}$$

где υ — объемная скорость подвижной фазы.

Время (объем) удерживания t_R (V_R) хроматографируемого вещества складывается из времени (объема) пребывания вещества в подвижной фазе t_0 (V_0) и времени (объема) пребывания вещества в неподвижной фазе t'_R (V'_R), т. е.

$$t_R = t_0 + t'_R \tag{5.2}$$

$$V_R = V_0 + V'_R \tag{5.3}$$

Время t называют еще временем прохождения неудерживаемого вещества (подвижной фазы) (см. рис. 5.1). Время (объем) t'_R (V'_R) называют *приведенным временем (объемом) удерживания*.

В плоскостном варианте хроматографии (рис. 5.2) в качестве характеристики удерживания используют *относительную скорость передвижения хроматографической зоны* R_f, определяемую отношением расстояния l, пройденным центром хроматографической полосы (зоны) к расстоянию L, пройденному фронтом подвижной фазы за один и тот же промежуток времени, т. е.

$$R_f = l/L \tag{5.4}$$

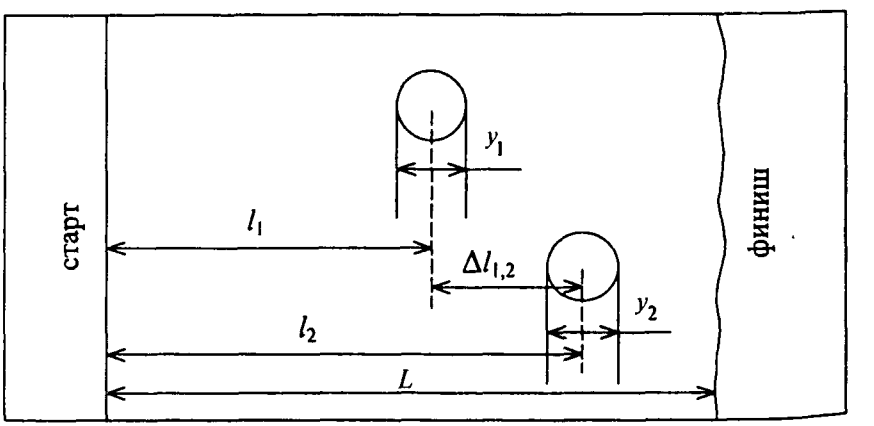


Рис. 5.2. Хроматограмма на бумаге

5.1.3. Физико-химические основы хроматографического процесса

Скорость перемещения веществ в смеси вдоль слоя неподвижной фазы различна за счет различий их межмолекулярных взаимодействий с подвижной и неподвижной фазами. Распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами при достижении равновесия в хроматографическом процессе характеризуют *коэффициентом распределения* $K_д$, равным:

$$K_д = \frac{C_{A,н}}{C_{A,п}} \qquad (5.5)$$

где $C_{A,н}$ и $C_{A,п}$ — общие аналитические концентрации всех форм хроматографируемого вещества в неподвижной и подвижной фазах, соответственно.

Коэффициент распределения $K_д$ зависит от природы хроматографируемого вещества и его содержания (при $C < 10^{-5}$ г), от природы подвижной и неподвижной фаз, температуры и давления. При больших значениях $K_д$ вещество продвигается по сорбенту сравнительно медленно, при малых значениях — быстро.

Приведенный объем удерживания вещества V'_R связан с коэффициентом его распределения $K_д$ и объемом неподвижной фазы $V_н$ соотношением:

$$V'_R = K_д \cdot V_н \qquad (5.6)$$

Подставив значение V'_R в уравнение (5.3), получаем:

$$V_R = V_0 + K_д \cdot V_н \qquad (5.7)$$

Уравнение (5.7) описывает основную элюционную характеристику — удерживание вещества в хроматографическом процессе и справедливо для всех видов хроматографии.

Для характеристики межфазного распределения в хроматографической колонке используют коэффициент (фактор) емкости колонки k', равный отношению масс (g) вещества в двух фазах и связанный с параметрами удерживания следующим образом:

$$k' = \frac{g_н}{g_п} = K_д \cdot \frac{V_н}{V_0} = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{V'_R}{V_0} = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{1 - R_f}{R_f} \qquad (5.8)$$

Несорбируемому (неудерживаемому) веществу соответствует $k' = 0$. Величина k' не зависит от геометрии колонки и при малых скоростях не зависит от скорости подвижной фазы. Теоретически коэффициент k' может изменяться от 0 до ∞. Чем больше значение k', тем сильнее взаимодействие вещества с неподвижной фазой, тем больше продолжительность анализа. Для практики хро-

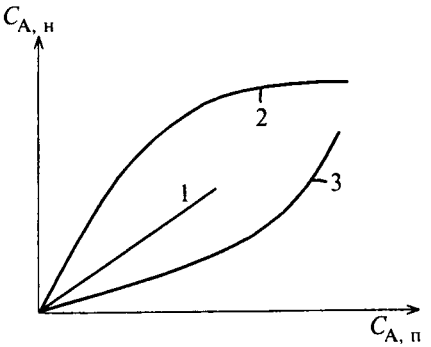


Рис. 5.3. Формы изотерм сорбции:
1 — линейная (изотерма Генри); 2 — выпуклая (изотерма Ленгмюра); 3 — вогнутая

матографии необходимо и достаточно, чтобы $1{,}5 \leqslant k' \leqslant 8$.

При проведении хроматографического эксперимента нередко возникает ситуация, когда хроматографический процесс сопровождается размыванием зон разделяемых веществ, что может привести к их перекрыванию. Поэтому основной задачей теории хроматографии является установление законов движения и размывания хроматографических зон.

В состоянии равновесия каждой концентрации вещества в подвижной фазе ($C_{A,п}$) отвечает определенная его концентрация в неподвижной фазе ($C_{A,н}$). Соотношение между равновесными концентрациями хроматографируемых веществ (при постоянной температуре) в подвижной и неподвижной фазах описывают *изотермы сорбции* (рис. 5.3). Изучение изотерм сорбции хроматографируемых веществ и установления межфазного равновесия позволяет оценить возможность и качество хроматографического разделения смеси веществ.

При малых концентрациях сорбируемого вещества (сорбата) в условиях однородной по сорбционным свойствам поверхности сорбента сорбция подчиняется закону Генри — линейной зависимости сорбции ($C_{A,н}$) вещества от его концентрации в подвижной фазе ($C_{A,п}$):

$$C_{A,н} = K_д \cdot C_{A,п} \tag{5.9}$$

Увеличение концентрации хроматографируемого вещества в подвижной фазе не всегда приводит к росту его концентрации в неподвижной фазе, так как все вакантные места на поверхности сорбента могут быть уже заняты. Наступает момент так называемого сорбционного насыщения. Этот процесс описывается уравнением Ленгмюра

$$C_{A,н} = (C_{A,н})_\infty \cdot \frac{b \cdot C_{A,п}}{1 + b \cdot C_{A,п}} \tag{5.10}$$

где $(C_{A,н})_\infty$ — максимальная концентрация вещества в неподвижной фазе при заполнении всех сорбционных центров поверхности неподвижной фазы; b — константа равновесия сорбционного процесса.

Изотермы Ленгмюра (см. рис. 5.3) представляют собой выпуклые по отношению к оси абсцисс кривые, кривизна которых уменьшается по мере повышения температуры, резко снижающей величину адсорбции. Для изотерм Генри и Ленгмюра обязательным условием является отсутствие взаимодействия между молекулами сорбата. В случае вогнутой изотермы сорбции (см. рис. 5.3) преобладает более сильное взаимодействие молекул сорбат—сорбат или сорбат—подвижная фаза, чем сорбат—сорбент, и сорбционное насыщение в этом случае не достигается. В нелинейных изотермах можно выделить близкие к линейным начальные участки изотерм, соответствующие небольшой величине сорбции. В хроматографии предпочитают работать именно в этих областях.

Наиболее ясное представление о влиянии вида изотермы сорбции на скорость движения хроматографической зоны может быть получено при допущении мгновенного установления равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах единичного сечения хроматографического слоя при отсутствии диффузионных факторов.

При прохождении за время Δt расстояния на хроматографическом слое Δx при объемной скорости подвижной фазы υ концентрация вещества в единице объема хроматографического слоя C_A изменяется на величину ΔC_A и на величину $\Delta C_{A,п}$ в подвижной фазе. Составим уравнение материального баланса:

$$\upsilon \cdot \Delta t \cdot \Delta C_{A,п} = \Delta x \cdot \Delta C_A \qquad (5.11)$$

Если промежуток времени Δt бесконечно мал, то, преобразовав уравнение (5.11), получим:

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\upsilon}{dC_A/dC_{A,п}} \qquad (5.12)$$

где u — линейная скорость движения хроматографической зоны.

Изменение концентрации вещества в единице объема хроматографического слоя (dC_A) связано с изменением его концентрации в подвижной и неподвижной фазах ($dC_{A,п}$ и $dC_{A,н}$) и единичными объемами подвижной и неподвижной фаз ($V_п$ и $V_н$) соотношением:

$$dC_A = dC_{A,п} \cdot V_п + dC_{A,н} \cdot V_н \qquad (5.13)$$

Преобразовав уравнение (5.12), получим:

$$u = \frac{\upsilon}{V_п + V_н dC_{A,н}/dC_{A,п}} \qquad (5.14)$$

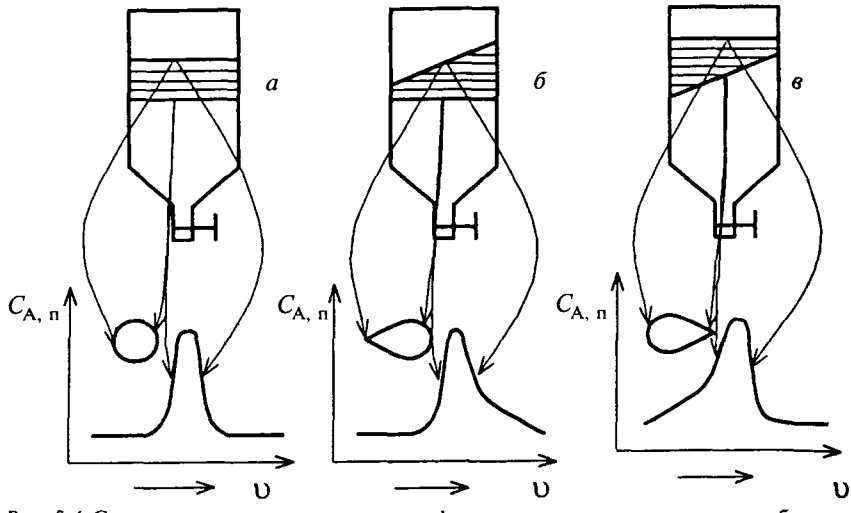


Рис. 5.4. Схема распределения хроматографируемого вещества по слою сорбента и на выходе из него:

а — при линейной изотерме сорбции; *б* — при выпуклой изотерме сорбции; *в* — при вогнутой изотерме сорбции

Из уравнения (5.14) следует, что при постоянных условиях эксперимента скорость перемещения зоны зависит от производной в знаменателе, т. е. от вида изотермы сорбции.

Если $dC_{A,\,н}/dC_{A,\,п} = \text{const}$ (рис. 5.4*а*), то скорость перемещения хроматографической зоны постоянна и не зависит от концентрации вещества. Это соответствует линейной изотерме сорбции. При таких условиях хроматографическая зона движется без деформации и получаемая хроматограмма симметрична.

При выпуклой изотерме сорбции (Ленгмюра) $dC_{A,\,н}/dC_{A,\,п} \neq \neq \text{const}$ (рис. 5.4*б*) и зоны с большей концентрацией будут двигаться с более высокой скоростью (тангенс угла наклона меньше в более выпуклой части изотермы, т. е. при больших концентрациях). В этом случае фронт хроматографического пика (нижняя граница зоны в колонке) становится резким, верхняя граница зоны размывается и образуется "хвост" на хроматограмме.

При вогнутой изотерме сорбции (рис. 5.4*в*) $dC_{A,\,н}/dC_{A,\,п} \neq \neq \text{const}$ и зоны с большей концентрацией будут двигаться с меньшей скоростью. В этом случае размывается фронт зоны.

Для плоскостной хроматографии зона на старте представляет собой круглое пятно, которое затем при движении в потоке подвижной фазы размывается с деформацией или без деформации в зависимости от формы изотермы сорбции (см. рис. 5.4 *а*, *б*, *в*).

Чтобы не было перекрывания зон вследствие их асимметричного размывания при хроматографическом разделении, стараются-

ся по возможности работать в области малых концентраций, т. е. в линейной части изотермы сорбции. Только в случае линейной изотермы величины V_R, $K_д$ и R_f постоянны и не зависят от концентрации хроматографируемого вещества. Заменив в знаменателе $dC_{А,н}/dC_{А,п}$ (5.14) на $K_д$, получим уравнение:

$$u = \frac{V}{V_п + K_д \cdot V_н} \qquad (5.15)$$

Из уравнения (5.15) видно, что скорость движения зоны данного вещества обратно пропорциональна коэффициенту распределения. Отсюда вытекают основные принципы проведения хроматографического процесса: два любых вещества с различными значениями коэффициента распределения будут перемещаться с различными скоростями и в итоге могут быть полностью разделены.

5.1.4. Критерии эффективности хроматографического процесса

Для описания процессов хроматографии разработано несколько теорий. Наибольшее распространение получили теория теоретических тарелок и молекулярно-кинетическая теория.

Теория теоретических тарелок вводит допущение, что хроматографический слой состоит из ряда равновесных зон, содержащих определенные и одинаковые во всех слоях объемы неподвижной и подвижной фаз. Согласно этой теории хроматографируемое вещество проходит через каждую тарелку периодическими порциями, переносимыми потоком подвижной фазы. При этом на каждой тарелке между концентрацией вещества в неподвижной и подвижной фазах успевает установиться равновесие. Каждая новая порция подвижной фазы, поступающая на первую тарелку, приводит к перераспределению вещества между подвижной и неподвижной фазами и часть вещества переносится на вторую тарелку вместе с подвижной фазой. На вторую тарелку вместе с подвижной фазой поступает уже меньшее количество вещества, чем поступило на первую тарелку с первой порцией подвижной фазы, поскольку часть его осталась на первой тарелке. С каждой новой порцией подвижной фазы количество вещества на первой тарелке уменьшается, а на последующих возрастает, а затем снова уменьшается, так как новые порции подвижной фазы контактируют на первой тарелке со все меньшим количеством вещества. В результате такого перемещения по слою сорбента вещество размывается по нескольким тарелкам, время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок N (т. е. числу актов сорбции—десорбции):

$$t'_R = k \cdot N \qquad (5.16)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Ширина зоны μ связана с числом теоретических тарелок соотношением:

$$\mu = 4k \cdot \sqrt{N} \tag{5.17}$$

Решая уравнение (5.16) и (5.17), получим:

$$N = 16(t'_R/\mu)^2 \tag{5.18}$$

На практике применяют также формулы:

$$N = 5{,}54(t'_R/\mu_{0,5})^2 \tag{5.19}$$

и

$$N = 8(t'_R/\mu_e)^2 \tag{5.20}$$

В случае плоскостного варианта хроматографии расчет числа теоретических тарелок проводят по формуле:

$$N = 16(l/y)^2 \tag{5.21}$$

где y — ширина хроматографического пятна.

Размывание зоны — нежелательное явление. Для сравнения эффективности колонок используют высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ или H):

$$H = L/N \tag{5.22}$$

где L — длина слоя сорбента (колонки).

В плоскостном варианте хроматографии для расчета высоты H используют формулу (см. рис. 5.2):

$$H = \frac{l}{16(l/y)^2} = \frac{y^2}{16l} \tag{5.23}$$

Величина H — это высота слоя сорбента, в объеме которого достигается однократное распределение вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Следует отметить, что величина H не может служить характеристикой четкости хроматографического разделения веществ, а является лишь мерой расширения пика. Но, поскольку наложение размытых зон разделяемых веществ приводит к ухудшению их разделения, то необходимо знать причины, вызывающие размывание зон и способы его уменьшения, полностью устранить это явление невозможно. Термодинамический фактор размывания связан с формой изотермы сорбции. Размывание хроматографической зоны будет симметричным (без деформации) в том случае, если распределение вещества подчиняется линейной изотерме сорбции, и асимметричным (деформированным) для нелинейных

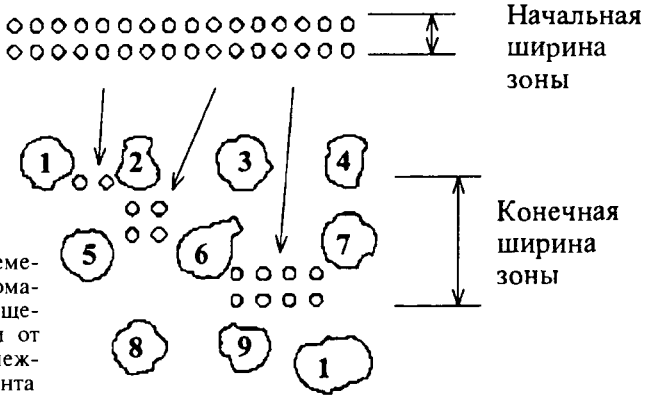


Рис. 5.5. Схема перемещения молекул хроматографируемого вещества в зависимости от ширины каналов между частицами сорбента

изотерм сорбции. Теория теоретических тарелок не учитывает в хроматографическом слое реальные физические процессы, такие, как кинетика перемещения подвижной фазы, различные виды диффузии, которые нашли свое объяснение в молекулярно-кинетической теории Ван-Деемтера.

Согласно этой теории ВЭТТ складывается из трех независимых составляющих и рассчитывается как функция скорости перемещения подвижной фазы υ (уравнение Ван-Деемтера):

$$H = A + \frac{B}{\upsilon} + C\upsilon \qquad (5.24)$$

Слагаемое A определяет вклад в ВЭТТ вихревой диффузии, которая возникает из-за различных путей потока подвижной фазы (газа, жидкости) между частицами неподвижной фазы. Скорость перемещения молекул вещества подвижной фазы по более широким каналам между частицами неподвижной фазы выше, чем по узким каналам (рис. 5.5).

Величина A зависит от формы и диаметра частиц неподвижной фазы d и от их упаковки λ (качества набивки колонки):

$$A = 2\lambda d \qquad (5.25)$$

Слагаемое B отражает молекулярную (продольную) диффузию (В), связанную с продольным хаотичным движением молекул вещества в подвижной фазе, и описывается уравнением

$$B = 2\gamma D_{\text{п}} \qquad (5.26)$$

где γ — коэффициент извилистости, учитывающий ограничение пути диффузии в набитой колонке; $D_{\text{п}}$ — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе.

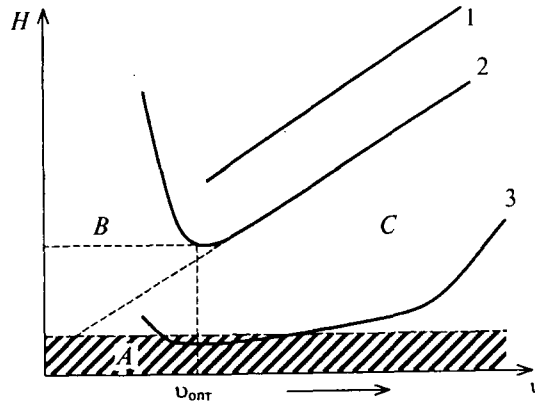


Рис. 5.6. Кривая Ван-Деемтера:

1 — для газовой хроматографии; 2 — для жидкостной колоночной хроматографии; 3 — для высокоэффективной жидкостной хроматографии

В жидкостной хроматографии вследствие малого значения $D_п$ по сравнению с этим коэффициентом в газовой хроматографии величиной молекулярной диффузии часто пренебрегают. Молекулярная диффузия вносит существенный вклад в размывание зоны при малых скоростях потока подвижной фазы.

Слагаемое C (5.24) описывает массообмен (процесс сорбции—десорбции) в подвижную и неподвижную фазы. Различают массообмен в "стоящей" в порах частиц подвижной фазе (внешнедиффузионная массопередача) $C_п$ и массообмен в неподвижной фазе (внутридиффузионная массопередача) $C_н$. Размывание зоны происходит вследствие разного времени пребывания молекулы сорбируемого вещества в сорбенте из-за разной глубины пор, вследствие проникновения на разную глубину в жидкую пленку неподвижной фазы или разной по энергии адсорбции на поверхности твердой фазы

$$C = C_п + C_н \approx \frac{d^2}{D_п} + \frac{d_f^2}{D_н(K_A)} \qquad (5.27)$$

где d_f — толщина пленки жидкой неподвижной фазы; $D_н$ — коэффициент диффузии в жидкой неподвижной фазе; K_A — константа скорости адсорбции для твердой неподвижной фазы.

Внешнедиффузионная массопередача $C_п$ играет более существенную роль в жидкостной хроматографии по сравнению с газовой.

На рис. 5.6 представлено графическое изображение уравнения Ван-Деемтера, по которому можно выбрать оптимальную ско-

рость подвижной фазы ($\upsilon_{опт}$), соответствующую минимальному значению высоты H, эквивалентной теоретической тарелке. При $\upsilon < \upsilon_{опт}$ в размывание зоны основной вклад вносит продольная диффузия B, при $\upsilon > \upsilon_{опт}$ продольная диффузия не играет роли, а доминирующий вклад в размывание вносит массообмен C.

Для разных видов хроматографии графическая зависимость $H = f(\upsilon)$ имеет различный вид (см. рис. 5.6). Если сравнивать процессы размывания зон в газовой и жидкостной хроматографии, необходимо отметить разницу (на 4—5 порядков) в значениях коэффициентов диффузии, плотности и вязкости в газах и жидкостях. Линейные и объемные скорости газа-носителя в газовой хроматографии в несколько раз больше скорости жидкого элюента (для газа до 15 см/с, для жидкости — 0,1—5 см/с).

5.1.5. Оптимизация процессов разделения в хроматографии

В аналитической хроматографии в большинстве случаев определение компонентов возможно только при достаточно полном их разделении.

Для выбора оптимальных условий хроматографирования нужны объективные оценки хроматографического процесса. Критерии оценки необходимы также для сопоставления хроматографических методов, методик и приборов. Наиболее часто используют фактор или степень разделения α и критерий разделения R (или R_s).

Фактор (степень) разделения характеризует селективность неподвижной фазы, которая определяется соотношением удерживаемых объемов разделяемых веществ:

$$\alpha = \frac{V_{R_2} - V_0}{V_{R_1} - V_0} = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_1}} \qquad (5.28)$$

Величина α изменяется от 1 до ∞. При $\alpha = 1$ вещества не разделяются, разделение возможно только при $\alpha > 1$.

В основе селективности лежит различие межмолекулярных взаимодействий хроматографируемых веществ с неподвижной фазой. Общая энергия межмолекулярных взаимодействий складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил и энергии специфического взаимодействия. Дисперсионные силы возникают между любыми (даже неполярными) частицами. Эти силы обусловлены непостоянством электронной плотности в очень малых промежутках времени, так что в любой момент времени молекулы обладают дипольными моментами, создающими электронные поля, которые индуцируют диполи в других молекулах. Индукционные силы действуют между посто-

янными и индуцированными диполями молекул хроматографируемых веществ и неподвижной фазы. Ориентационные силы возникают вследствие стремления к энергетически выгодной ориентации молекул, имеющих постоянные диполи. Специфические силы взаимодействия — это водородная связь, донорно-акцепторное взаимодействие, комплексообразование и т. д. При выборе неподвижной фазы следует учитывать, что неполярные вещества обычно лучше разделяются на неполярных неподвижных фазах. При разделении на неполярных неподвижных фазах полярные вещества выходят из колонки раньше неполярных с такими же температурами кипения.

Разделительная способность хроматографического метода определяется как селективностью, так и эффективностью колонки и количественно выражается критерием разделения R (или R_s):

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{\mu_1 - \mu_2} \qquad (5.29)$$

В плоскостном варианте хроматографии критерий разделения рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{2(l_2 - l_1)}{y_1 + y_2} \qquad (5.30)$$

(обозначения см. рис. 5.2). Величина R изменяется от 0 до ∞. При $R = 0$ вещества не разделяются, разделение возможно только при $R \geqslant 1$.

Если разделение хроматографических зон двух веществ неполное, то вследствие взаимного перекрывания ширина пиков изменяется, поэтому лишь при частичном разделении двух веществ определение ширины пиков по хроматограмме невозможно. В этом случае для оценки разделительной способности хроматографической системы целесообразно использовать критерий, характеризующий полноту разделения компонентов (рис. 5.7), рассчитываемый по формуле

$$\psi = \frac{h_2 - h_{мин}}{h_2} \qquad (5.31)$$

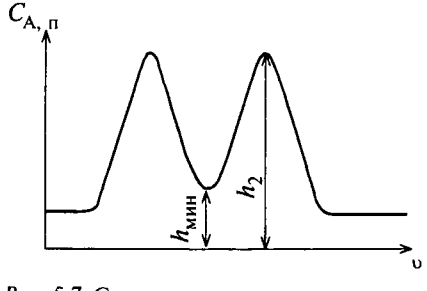


Рис. 5.7. Схема определения величины ψ

где h_2 — высота меньшего пика; $h_{мин}$ — высота минимума между пиками.

Значения критерия ψ изменяются от 0 до 1. При $\psi = 0$ хроматографические зоны соседних веществ накладываются друг на друга пол-

ностью, при $\psi = 1$ хроматографические зоны соседних веществ разделяются полностью.

Критерий разделения R связан с основными характеристиками хроматографической системы следующим образом:

$$R = \frac{1}{4} \cdot \sqrt{N} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \cdot \left(\frac{k'_2}{k'_2 + 1}\right) \qquad (5.32)$$

Таким образом, разрешение (разделение) двух пиков определяется тремя факторами, первый из которых отражает его зависимость от эффективности N, второй — от селективности α и третий — от коэффициента емкости (k'_2 — индекс "2" означает, что k' относится ко второму компоненту). В первом приближении все сомножители можно считать независимыми. Если $R = 1$, перекрывание зон составляет 2% и разделение считается приемлемым (рис. 5.8).

Как следует из (5.32), хорошее разрешение пиков при заданном времени t_R можно получить изменением каждого из сомножителей уравнения.

Эффективность разделения можно улучшить за счет увеличения числа теоретических тарелок N, т. е. уменьшения H в уравнении Ван-Деемтера ($H = f(\upsilon, \lambda, d, d_f, D_н)$. Этого можно достигнуть различными способами:

а) уменьшить диаметр частиц неподвижной фазы d (рис. 5.9*а*), примером может служить разделение смеси природных веществ на неподвижной фазе лихросорб Si-100 (рис. 5.10);

б) улучшить набивку колонки λ (рис. 5.9*б*);

в) увеличить длину колонки L, но в этом случае возрастает время разделения (и давление на входе в колонку); длину колонки можно сократить, уменьшая размер зерен сорбента, так, в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) опти-

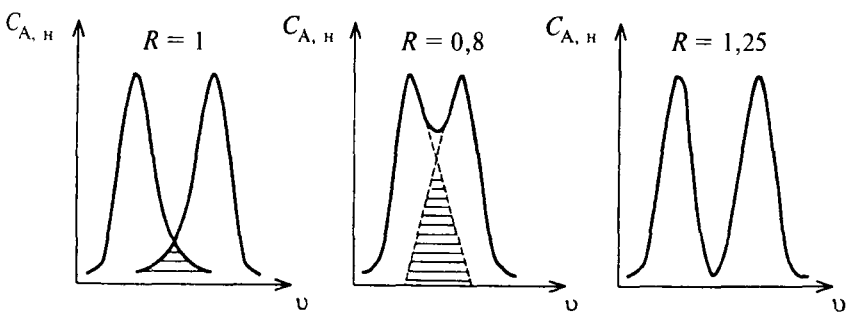


Рис. 5.8. Схема разрешения двух пиков

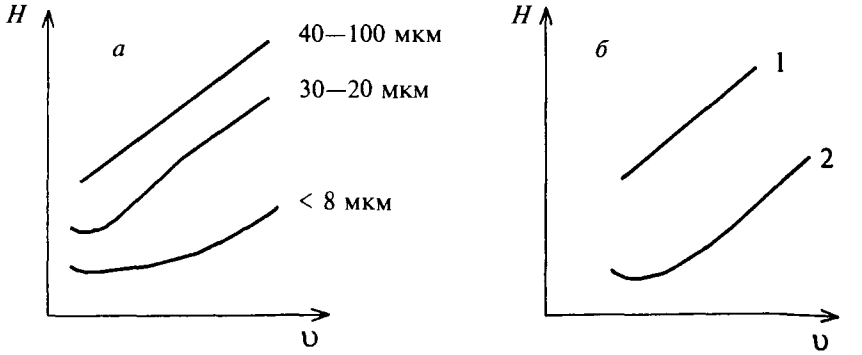


Рис. 5.9. Кривая Ван-Деемтера:

а — в зависимости от размера частиц сорбента; *б* — одинаковые частицы при неоднородной набивке (1) и однородной набивке (2)

мальная длина колонки 10 см при $d = 5$ мкм, в газо-жидкостной — до 1 м при $d \approx 40$ мкм;

г) диаметр колонки в идеале не должен сказываться на результатах хроматографирования, однако с увеличением диаметра колонки усиливается размывание, а с резким уменьшением — ухудшается качество набивки колонки. Для аналитических колонок отношение длины колонки к ее диаметру обычно лежит в пределах 20—100;

д) повысить температуру, при которой осуществляется процесс, чтобы снизить вязкость подвижной фазы и уменьшить $D_{\text{п}}$.

Другой путь улучшения разрешения пиков — изменение емкости k'. В газовой хроматографии обычно работают при $k' > 10$ (10—100), поэтому отношение $k'_2/(k'_2 + 1)$ приблизительно равно 1 и влиянием емкости адсорбента на разрешение обычно пренебрегают. Для ВЭЖХ $k' = 2$—8, для гель-хроматографии предельное значение k' составляет 2,5—3. Следовательно, в жидкостной хроматографии с увеличением k' возрастает время удерживания вещества и пик размывается.

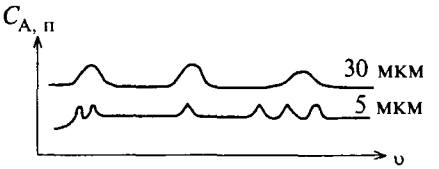


Рис. 5.10. Хроматограмма разделения смеси природных веществ на сорбенте лихросорб Si-100 разного зернения (элюент гексан)

Чтобы изменить k', обычно или меняют соотношение фаз, или элюент. Если берется более слабый элюент, k' увеличивается, и наоборот. В ионном обмене для уменьшения k' в неподвижную фазу добавляют органические растворители (спирты, ацетонитрил).

Самым действенным способом улучшения разрешения пиков является изменение селективности подвижной фазы α. Слишком большое изменение селективности приводит к возрастанию времени анализа. При α = 1 селективность отсутствует, но можно проводить разделение при величине α, мало отличающейся от 1. Например, в газовой хроматографии при α < 1,06 работают с капиллярными колонками. При изменении α от 1,1 до 1,2 отношение (α −1)/α возрастает в два раза и соответственно разрешение пиков увеличивается в два раза.

Селективность зависит от природы сорбента, количества неподвижной фазы ($\Delta V_R = \Delta K_д \cdot V_н$), взаимодействия разделяемых веществ с элюентом. Например, меняя в элюенте соотношение гексан:изопропиловый спирт, достигают разделения близких по свойствам дибутилфталата и диоктилфталата (рис. 5.11).

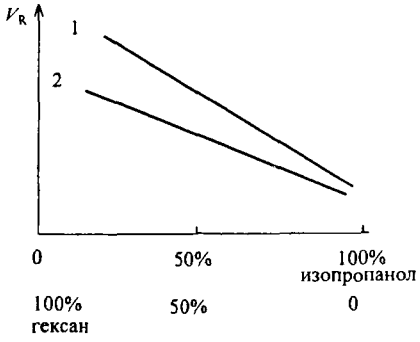


Рис. 5.11. Зависимость объема удерживания V_R от состава элюента:
1 — для дибутилфталата; 2 — для диоктилфталата

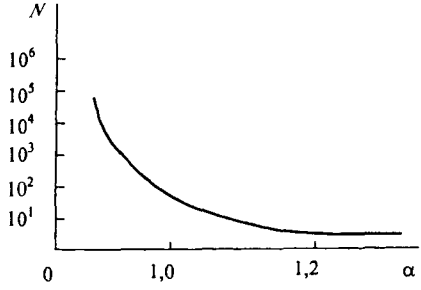


Рис. 5.12. Взаимосвязь эффективности N и селективности α хроматографирования

В гель-хроматографии, например, увеличение селективности достигается оптимизацией размеров пор сорбента: используют сорбенты, поры которых близки по размерам к молекулам растворенного вещества. В ионообменной и бумажной хроматографии, не меняя сорбент, улучшают селективность за счет изменения свойств элюента: pH, ионной силы, замены противоиона.

Селективность вносит существенный вклад в разделение хроматографируемых веществ. Но для сложных многокомпонентных систем часто не удается подобрать условия для достижения высокоселективного разделения. В этом случае для разделения веществ с небольшими значениями α необходима высокая эффективность колонки (и наоборот) (рис. 5.12).

Таким образом, варьируя разные параметры, оптимизируя их (часто с использованием вычислительной техники), обеспечивают минимальные затраты на разработку хроматографических ме-

тодик. На практике для достижения эффективной работы колонки используют два пути: 1) один сорбент и изменяют состав элюента; 2) один элюент и изменяют природу сорбента. Во втором случае воспроизводимость и стабильность показаний выше.

Вопросы и задачи

1. Как зависит форма выходных кривых в хроматографическом методе анализа от формы изотерм сорбции?

2. Как зависит скорость перемещения зоны хроматографируемого вещества от коэффициента распределения?

3. Какие процессы влияют на размывание хроматографической зоны вещества?

4. Рассчитайте число теоретических тарелок N и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, H по следующим данным хроматографирования: t_R = 100 мм, L = 150 см, μ = 25 мм.

5.2. Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)

Прежде всего отметим достоинства метода ГЖХ и газовой хроматографии в целом: 1) высокая разделительная способность и экспрессность процесса; 2) возможность идентификации и количественного определения индивидуальных соединений многокомпонентных смесей; 3) универсальность и высокая чувствительность; 4) возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел; 5) возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе. Большие аналитические возможности газовой хроматографии позволяют применять ее в химической, нефтехимической, газовой, пищевой промышленности для контроля загазованности воздуха и примесей веществ в сточных водах, анализа пищевых продуктов и биологических жидкостей и т. д.

Развитие ГЖХ ппривело к созданию комплексных методов. К ним относятся реакционная хроматография, сочетающая химические реакции определяемых соединений и хроматографический процесс, и хромато-масс-спектрометрия, осуществляемая путем последовательного соединения хроматографической системы и масс-спектрометра (при этом получают полные или частичные масс-спектры для каждого из компонентов анализируемой смеси, по которым проводят их идентификацию и количественное определение).

5.2.1. Общая характеристика метода

В ГЖХ подвижной фазой является газ или пар, а неподвижной фазой служит слой жидкости, нанесенный на твердый носитель.

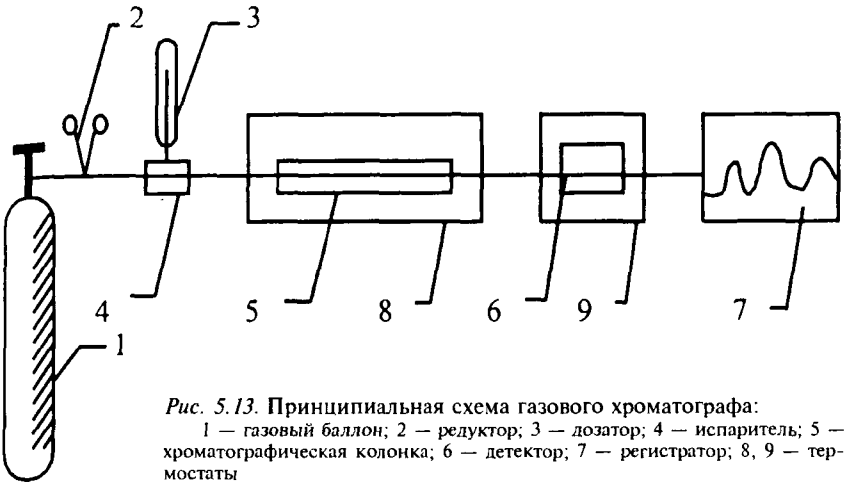


Рис. 5.13. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 — газовый баллон; 2 — редуктор; 3 — дозатор; 4 — испаритель; 5 — хроматографическая колонка; 6 — детектор; 7 — регистратор; 8, 9 — термостаты

Схема прибора. Прибор для проведения хроматографического процесса называют *газовым хроматографом.*

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис. 5.13. Подвижная фаза — газ-носитель непрерывно подается из баллона (1) через редуктор (2) в хроматографическую установку. Дозатор (3) предназначен для введения в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенного объема анализируемой смеси веществ в газообразном состоянии. Если анализируемая проба—жидкость, то ее объем, отмеренный дозатором, вводят в испаритель (4). Далее анализируемая проба с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку (5), затем в детектор (6). Сигнал детектора записывается регистратором (7) в виде хроматограммы.

Для обеспечения необходимых температурных режимов работы испарителя, колонки и детектора их помещают в термостаты (8, 9).

Дозатор. К дозатору, обеспечивающему введение в хроматографическую колонку определенного количества анализируемой смеси, предъявляются следующие требования: простота конструкции и удобство в обращении, отсутствие сорбционной и каталитической активности по отношению к компонентам пробы, воспроизводимость размера пробы и условий ее ввода. Для ввода газообразных и жидких проб чаще всего используют шприцы различного объема, краны-дозаторы. Существуют и другие методы ввода пробы.

Хроматографические колонки. Различают три типа колонок: насадочные, микронасадочные (значительно меньший диаметр, чем

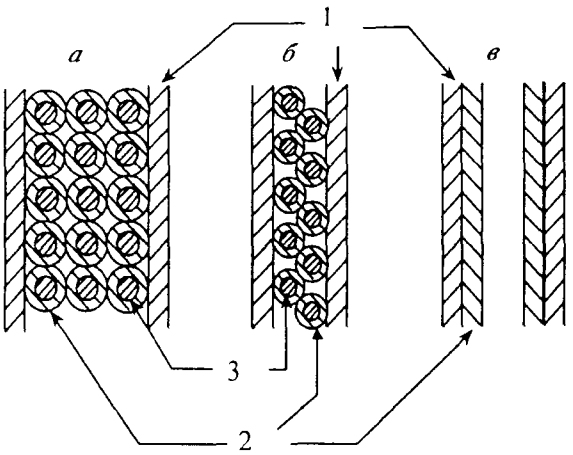


Рис. 5.14. Хроматографическая колонка:
а — насадочная; *б* — микронасадочная; *в* — капиллярная; 1 — стенки колонки, 2 — неподвижная фаза, 3 — твердый носитель

насадочных колонок) и капиллярные (рис. 5. 14). Наибольшее распространение получили насадочные колонки благодаря простоте заполнения (твердый носитель, обработанный неподвижной фазой) и возможности применения детекторов средней чувствительности. Колонки той или иной формы обычно выбирают в соответствии с размерами термостата. Используют U- и W-образные колонки, спиральные трубки, прямые колонки. Они могут быть изготовлены из нержавеющей стали, стекла, тефлона, меди.

Диаметр насадочных колонок колеблется от 3 до 10 мм и от 0,8 до 1,0 мм у микронасадочных колонок; длина от 0,5 до 5 м. Капиллярные колонки представляют собой трубку диаметром 0,3—0,5 мм и длиной от 20 до 200 м. Функцию твердого носителя в капиллярной колонке выполняют ее стенки.

Детектор. Хроматографический детектор — датчик, фиксирующий изменение какого-либо свойства смеси, определяемого ее составом. Регистрация этого свойства осуществляется посредством преобразования его изменения в электрический сигнал. Детекторы делятся на интегральные и дифференциальные. Интегральный детектор регистрирует изменение во времени суммарного количества выходящих из колонки компонентов. Дифференциальный детектор измеряет мгновенную концентрацию вещества в потоке подвижной фазы.

Применительно к газовой хроматографии создано большое количество универсальных и селективных детекторов: по теплопроводности, ионизации пламени, электронного захвата, термоионный, масс-спектрометрический и т. д. Основными характеристиками хроматографических детекторов являются чувствительность или предел обнаружения, линейный динамический диапазон и инерционность.

Чувствительность детектора связывает его сигнал с измеряемой концентрацией вещества, создаваемой в детекторе, она определяет аналитические возможности хроматографа в целом. Предельная чувствительность (предел обнаружения) детектора — это минимальная концентрация анализируемого вещества в потоке подвижной фазы, создаваемая в детекторе, которая вызывает сигнал детектора, равный удвоенному сигналу шумов. За величину шумов принимают расстояние между крайними положениями нулевой линии на хроматограмме, обусловленными влиянием посторонних факторов. Причины, вызывающие шумы, разнообразны и специфичны для каждого конкретного детектора, однако общий источник шумов — это изменение рабочих условий колонки и детектора при хроматографировании анализируемых веществ.

Предел обнаружения выражают в различных единицах: мг/мл, мл/мл, % об. и др. Следует подчеркнуть, что предел обнаружения определяется концентрацией вещества в потоке подвижной фазы, создаваемой в детекторе, а не концентрацией вещества до введения его в слой сорбента. Ввиду размывания пробы по длине слоя сорбента практически измеряемая детектором минимальная концентрация вещества в пробе в 5—10 раз выше предела обнаружения детектора.

В практике газовой хроматографии широко используют детектор, работа которого основана на измерении теплопроводности газа (ДТП) и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Принцип работы детектора по теплопроводности основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды. На рис. 5.15 показана схема измерительного моста детектора по теплопроводности. Плечи моста, представляющие собой металлические нити из материала, электрическое сопротивление которого значительно зависит от температуры в сравнительной и рабочей ячейках, нагреваются постоянным электрическим током от батареи. От нитей происходит интенсивная теплоотдача газу. Температура нитей, а следовательно, и сопротивление зависят от природы газа. Если через обе ячейки проходит газ одинакового состава, то выходной сигнал моста равен нулю. При изменении состава

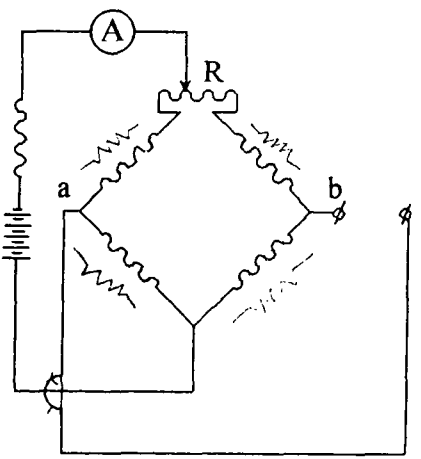


Рис. 5.15. Схема измерительного моста детектора по теплопроводности

потока, протекающего через одну из ячеек, меняются характер теплоотдачи и температура соответствующего плеча, а следовательно, и сопротивление. Нарушается электрическое равновесие, между точками a и b возникает разность потенциалов, не компенсирующаяся дополнительным сопротивлением R. Эта разность регистрируется в виде сигнала, который усиливается и записывается в виде пика.

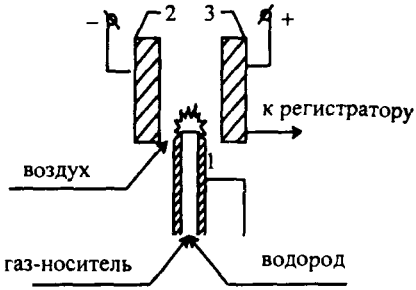


Рис. 5.16. Схема пламенно-ионизационного детектора:
1 — горелка; 2, 3 — электроды

Схема пламенно-ионизационного детектора приведена на рис. 5.16. Газ-носитель смешивают с водородом и подают к соплу горелки. К горелке поступает также очищенный воздух или кислород. Процесс горения осуществляется между двумя электродами. Под воздействием пламени в газе образуются радикалы и свободные электроны. При поступлении в пламя анализируемого вещества скорость образования ионов сильно увеличивается, появляется ток сигнала детектора, который усиливается и подается к регистратору.

Для работы обычно применяют хроматографы следующих марок: ЛХМ-8МД, Цвет-500, "Агат", хроматограф 3700, "Кристалл", Hullet-Packard , Pay, Unicam, Shimadzy, "Хром" и т. д.

Основные принципы выбора условий хроматографирования. Одним из преимуществ хроматографического метода является возможность широкого выбора условий анализа в зависимости от конкретной аналитической задачи. В общем можно выделить две основных группы аналитических задач. Одна группа объединяет задачи, когда необходимо получить полное разделение за заданное время — *экспрессная хроматография*. Сокращение времени разделения связано чаще всего с повышением скорости потока газа-носителя. Зачастую экспрессность достигается за счет ухудшения качества разделения. Экспрессная хроматография применяется для аналитического контроля в промышленности. В аналитических задачах второй группы время хроматографирования не ограничивается, а требуется достижение наилучшего разделения хроматографируемых веществ. Полное разделение необходимо для получения точных количественных результатов — *прецизионная хроматография*. Одним из путей улучшения разделения вещества является увеличение длины слоя сорбента (колонки).

Рациональный выбор условий хроматографирования можно осуществить на основе критериев разделения.

Газ-носитель. Природа газа-носителя и его параметры влияют на качество разделения веществ. Прежде всего газ-носитель должен быть инертен по отношению к компонентам анализируемой пробы, сорбенту и конструкционным материалам хроматографа. Во избежание перепада давлений в колонке вязкость его должна быть как можно меньшей. Газ-носитель должен обеспечивать высокую чувствительность детектора, быть чистым, взрывобезопасным, доступным. В зависимости от конкретных условий и задач проведения хроматографического анализа в качестве газа-носителя используют гелий, аргон, азот, водород и т. д.

Одним из важнейших параметров хроматографирования является скорость потока газа-носителя υ. Принцип выбора оптимальной скорости газа-носителя рассмотрен в разд. 5.1.5.

Твердый носитель. Твердый носитель служит для закрепления на его поверхности определенного количества неподвижной фазы в виде возможно более однородной пленки. Основное его назначение в ГЖХ — обеспечение наиболее эффективного использования неподвижной фазы. Твердый носитель должен обладать следующими свойствами: химической и адсорбционной инертностью по отношению к хроматографируемым веществам; значительной удельной поверхностью, позволяющей нанести неподвижную фазу в виде тонкой пленки и не допускающей ее перемещения под действием силы тяжести; одинаковыми по форме и по размерам макропористыми частицами; достаточной механической прочностью; стабильностью при повышенных температурах.

Для получения малой толщины пленки неподвижной фазы твердый носитель должен иметь достаточно большую удельную поверхность. Оптимальной для твердого носителя является удельная поверхность от 1 до 3 $м^2/г$. Равномерность распределения неподвижной фазы на поверхности твердого носителя зависит от размера пор твердого носителя. Наиболее пригодны носители с порами диаметром $0{,}5 \cdot 10^{-3}$—$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм. Оптимальный размер зерен твердого носителя — от 0,15 до 0,5 мм. Фракционный состав по размеру зерен носителя должен быть однородным.

В качестве твердых носителей чаще всего используют хроматоны, хромосорбы, целиты, тефлон, стеклянные шарики и т. д.

Неподвижная фаза. Природа неподвижной фазы является основным фактором, определяющим последовательность выхода хроматографируемых веществ из колонки и отношение времени удерживания максимумов их зон. Неподвижная фаза должна отвечать следующим требованиям: быть селективной по отношению к хроматографируемым веществам; химически инертной по отношению к материалу колонки, твердому носителю, подвижной фазе и хроматографируемым веществам; химически стабильной; обладать малой вязкостью и низким давлением пара при рабочей температуре.

В качестве неподвижных фаз в ГЖХ применяют полиэтиленгликоли с молекулярными массами от 200 до 40000, сложные эфиры и полиэфиры, апиезоны, силиконовые жидкости, жидкие кристаллы и т. д., применяют также бинарные неподвижные фазы. В некоторых случаях для повышения селективности неподвижные фазы насыщают растворами электролитов, например LiCl. Неподвижными фазами могут служить также пористые полимеры — сорбенты, получаемые путем полимеризации мономеров с различными функциональными группами. К ним относятся неподвижные фазы, имеющие такие фирменные названия — порапаки Q, N, S, P, R, T, хромосорбы 101—108, полисорб-1 и т. д.

Для каждого типа твердого носителя и неподвижной фазы существует определенное количественное их соотношение, при котором реализуется наибольшая разделительная способность колонки. Обычно масса неподвижной фазы составляет от 3 до 40 г на 100 г твердого носителя. Пленку неподвижной фазы на твердом носителе получают путем прямого перемешивания неподвижной жидкой фазы и зерен твердого носителя, либо растворением определенного количества неподвижной фазы в подходящем легколетучем растворителе, смешиванием раствора с зернами твердого носителя с последующим удалением легколетучего растворителя при постоянном перемешивании и слабом нагревании.

5.2.2. Качественный и количественный анализ

Качественный анализ. В ГЖХ выделяют следующие методы качественного анализа: с использованием характеристик удерживания; с применением специальных детектирующих систем; с использованием химических реакций до хроматографической колонки или после нее; основанные на применении других химических, физических или физико-химических методов для идентификации собранных после колонки веществ в чистом виде; основанные на селективном поглощении некоторых хроматографируемых веществ.

Методы с использованием характеристик удерживания широко применяются для качественного анализа, что обусловлено связью величин удерживания с термодинамическими функциями сорбции. В качестве параметров удерживания используют время (объем) удерживания $t_R(V_R)$ и исправленное время (объем) удерживания $t'_R(V'_R)$. Однако из-за нестабильности абсолютных параметров, связанной с хроматографической аппаратурой, не обеспечивается достаточная точность при идентификации компонентов. Для целей идентификации удобнее использовать относительное время удерживания $t_{отн}$ и относительный объем удерживания $V_{отн}$:

$$t_{отн} = t'_R/t'_{ст} \tag{5.33}$$

$$V_{отн} = V'_R/V'_{ст} \tag{5.34}$$

где $t'_{ст}$ и $V'_{ст}$ — приведенное время и объем удерживания стандартного вещества (вещества сравнения).

Изменения условий хроматографирования оказывают мéньшее влияние на стабильность относительных параметров удерживания, чем на стабильность абсолютных характеристик. Однако бóльшей независимости характеристик удерживания от параметров хроматографирования добиваются путем использования двух или более стандартных веществ одинаковой химической природы, из которых, как правило, одно элюируется ранее определяемого вещества, а другое — после него.

Наиболее широко применяют нормальный j или логарифмический J индексы удерживания (индексы Ковача), которые определяют с использованием в качестве стандартов нормальных парафинов и рассчитывают по формулам:

$$j = \frac{n(t'_R - t'_{R_N})}{t'_{R_{N+n}} - t'_{R_N}} + N \qquad (5.35)$$

$$J = \frac{100n(\lg t'_R - \lg t'_{R_N})}{\lg t'_{R_{N+n}} - \lg t'_{R_N}} + 100N \qquad (5.36)$$

где t'_{R_N} и $t'_{R_{N+n}}$ — приведенные времена удерживания $н$-парафинов с числом атомов углерода N и $N + n$.

При расчете индексов удерживания хроматографируемых веществ парафины подбирают таким образом, чтобы $t'_{R_N} < t'_R < t'_{R_{N+n}}$. Величины индексов удерживания $н$-парафинов равны числу углеродных атомов в молекуле углеводорода, умноженному на 100.

Идентификацию по параметрам удерживания проводят путем сравнения характеристик удерживания неизвестного вещества с характеристиками удерживания эталонного соединения при идентичных условиях хроматографирования. Можно использовать метод, в котором известное вещество добавляют к исследуемому и наблюдают за изменением высоты пика. Если высота пика неизвестного компонента увеличилась после добавления эталонного вещества, то значит неизвестное вещество идентично эталонному соединению. Если после добавления эталонного соединения на хроматограмме появляются два пика или наблюдается искажение сторон пика, следовательно, неизвестное вещество и эталон — соединения неидентичные. Для целей идентификации используют зависимости характеристик удерживания от химических, физических или физико-химических свойств веществ (температуры кипения, показателя преломления, числа функциональных групп, молекулярных масс, констант заместителей Гаммета или Тафта,

молекулярной рефракции и т. д.) Идентификацию компонентов проводят также путем сравнения характеристик удерживания вещества на неподвижных фазах, различающихся полярностью.

В методах идентификации с применением специальных детектирующих систем информацию о природе разделяемых компонентов дают показания детектирующих систем.

Методы с использованием химических реакций до или после хроматографической колонки основаны на сочетании хроматографии с взаимодействием веществ со специальными реактивами. Например, для идентификации непредельных соединений используют реакцию гидрирования (химическая реакция до колонки). Идентификацию алкилгалогенов после колонки проводят, используя реакцию образования белого осадка AgCl при действии $AgNO_3$. Наличие непредельных углеводородов определяют по обесцвечиванию бромной воды или раствора $KMnO_4$ и т. д.

Методы, основанные на применении других химических, физических или физико-химических методов идентификации, предусматривают улавливание веществ, выходящих из хроматографической колонки в специальных ловушках. Затем компоненты идентифицируют с помощью масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии, ЯМР и других методов.

В методах, основанных на селективном поглощении некоторых веществ (методики вычитания), селективно удерживают один или несколько компонентов с помощью, например, цеолитов или ионообменных смол. Поглотительную колонку можно устанавливать как до хроматографической колонки, так и после нее.

Количественный анализ. Площади пиков S индивидуальных компонентов на хроматограмме пропорциональны их количеству в анализируемой смеси. Эта зависимость лежит в основе количественного хроматографического анализа. В качестве определяющих параметров пика, наряду с площадью, используют высоту пика h и произведение высоты пика на отрезок нулевой линии, соответствующий времени удерживания — $t_R h$.

Высоту пика считают определяющим параметром только в том случае, если воспроизводимость размера пробы удовлетворительная, колонка практически не перегружена, температура колонки и расход газа-носителя стабильны и измерения проводят в линейной области детектора. Произведение $t_R h$ является определяющим параметром для пиков, имеющих форму гауссовской кривой. При неполном разделении пиков применяют следующую формулу для расчета площади пика:

$$S = k \cdot h \cdot \mu_{0,5;\,0,75;\,0,882;\,0,9} \qquad (5.37)$$

где k — поправочный коэффициент, равный соответственно 1,065; 1,66; 2,507; 2,73 при измерении ширины пика на указанных высотах (нижние индексы при μ).

Площадь пика как определяющий параметр используют, если стабилизирован расход газа-носителя и измерение сигнала детектора проводят в линейном диапазоне его шкалы (области концентраций). В зависимости от формы пика площадь измеряют различными способами: умножением высоты пика на ширину пика на середине высоты, по площади треугольника, основание которого равно расстоянию между точками пересечения касательных к сторонам пика в точках перегиба с нулевой линией, при помощи планиметра или интегратора, взвешиванием вырезанных пиков. Если зона хроматографируемого компонента сильно размыта по длине слоя сорбента и пик на хроматограмме растянут, форма пика приближается к трапеции, то в этом случае за площадь пика S принимают произведение полусуммы оснований трапеции на высоту.

В аналитической практике наиболее распространены следующие способы количественной оценки хроматограмм: метод градуировочного графика, метод нормировки и метод внутреннего стандарта.

Метод градуировочного графика (или метод абсолютной калибровки) заключается в построении графической зависимости одного из количественных параметров хроматографического пика (S, h) от содержания вещества в хроматографируемой пробе g_1.

Абсолютный коэффициент чувствительности i-го компонента $A_s = g_i/S_i$ или $A_h = g_i/h_i$ называют угловым калибровочным коэффициентом. Концентрацию i-го компонента в % или г/л рассчитывают по формулам:

$$C_i = \frac{g_1 \cdot 100}{a} = \frac{A_s \cdot S_i \cdot 100}{a} \text{ (\%)} \qquad (5.38)$$

$$C_i = \frac{1000 \cdot g_i}{V_i} \text{ (г/л)} \qquad (5.39)$$

где a — масса хроматографируемой пробы, г; V_i — объем хроматографируемой пробы, мл; g_i — содержание i-го компонента, найденное по градуировочному графику.

При выполнении количественного анализа по методу градуировочного графика необходимыми условиями являются точность и воспроизводимость дозирования пробы, строгое соблюдение постоянства параметров режима хроматографирования при градуировке прибора и при определении содержания хроматографируемого вещества.

Данным методом пользуются в тех случаях, когда нужно определять содержание не всех компонентов анализируемой смеси, а лишь некоторых, например, при количественном анализе микропримесей в основном продукте. В соответствии с этим хроматографирование должно обеспечивать по возможности полное отделение лишь пиков интересующих веществ от соседних пиков на хроматограмме.

Метод нормировки основан на том, что сумму площадей, высот или произведений высот пиков на времена удерживания компонентов на хроматограмме принимают за 100%.

Концентрацию i-го компонента (в %) рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum_{n=1}^{n=i} S_i} \qquad (5.40)$$

В отличие от метода градуировочного графика метод нормировки не требует точной дозировки образца и строгого собюдения воспроизводимости условий хроматографирования при повторных определениях.

Применение метода нормировки возможно лишь при условии проявления всех веществ на хроматограмме, подлежащих количественному определению. Если ставится задача количественного определения содержания в смеси лишь одного или нескольких компонентов, то достаточным условием является разделение только определяемых компонентов, остальные — могут быть зафиксированы на хроматограмме в виде суммарного пика.

Для учета различия в чувствительности используемого детектора к компонентам анализируемой пробы предварительно для каждого компонента находят калибровочные (поправочные) коэффициенты. Суть этих коэффициентов состоит в следующем. Вследствие того, что количественные значения свойств, положенных в основу детектирования, определяются природой вещества и они естественно различны для компонентов анализируемой смеси, то при хроматографировании равных количеств компонентов смеси регистрируемые пики отличаются по нормируемому параметру — площади, высоте или произведению высоты пика на время его удерживания. Поэтому вводят калибровочные коэффициенты к площадям K_{S_i} или высотам K_{h_i} пиков. Наиболее распространенный способ определения калибровочных коэффициентов заключается в последовательном хроматографировании серии бинарных смесей, составленных из определяемого компонента (i) и

стандарта (ст), калибровочные коэффициенты рассчитывают по формулам:

$$K_{S_i} = \frac{S_{ст} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{ст}} \tag{5.41}$$

$$K_{h_i} = \frac{h_{ст} \cdot C_i}{h_i \cdot C_{ст}} \tag{5.42}$$

где C_i и $C_{ст}$ — концентрация определяемого компонента и стандарта соответственно. Калибровочный коэффициент для стандартного вещества приравнивается к 1.

С учетом калибровочных коэффициентов рассчитывают концентрацию i-го компонента по формуле:

$$C_i = \frac{K_{S_i} \cdot S_i \cdot 100}{\sum_{n=1}^{n=i} (K_{S_i} \cdot S_i)} \tag{5.43}$$

Метод внутреннего стандарта основан на том, что к известному количеству анализируемого образца прибавляют известное количество не содержащегося в нем стандартного вещества. Концентрацию i-го компонента в % рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{K_{S_i} \cdot S_i \cdot 100 \cdot r}{K_{ст} \cdot S_{ст}} \tag{5.44}$$

где $K_{ст}$, $S_{ст}$ — калибровочный коэффициент и площадь пика внутреннего стандарта; r — отношение массы внутреннего стандарте к массе анализируемой пробы.

Вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ними. Пик стандартного вещества на хроматограмме должен располагаться в непосредственной близости от пиков определяемых соединений. Внутренний стандарт выбирается из числа соединений, близких по структуре и физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси. Количество внутреннего стандарта подбирается таким образом, чтобы отношение параметров пиков стандарта и определяемого вещества было близким к единице:

Метод внутреннего стандарта применяется как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси, так и в случае неполностью идентифицируемых смесей. Данный метод не требует строгого дозирования заданных количеств пробы и соблюдения постоянства всех параметров режима хроматографирования.

Вопросы и задачи

1. Дайте определение метода газо-жидкостной хроматографии.
2. Какие вещества используют в качестве неподвижной фазы?
3. Каково назначение твердого носителя и подвижной фазы?
4. Какие существуют способы идентификации в газовой хроматографии?
5. Охарактеризуйте параметры удерживания в газовой хроматографии.
6. Рассчитайте содержание в (%) изомеров триметилбензола в смеси по следующим данным хроматографирования:

Соединение	K_{S_i}	Площадь пика S, мм^2
1,2,4-Триметилбензол	0,800	430
1,2,3-Триметилбензол	0,806	100
1,3,5-Триметилбензол	0,605	410

7. Рассчитайте число теоретических тарелок N и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, H по следующим данным хроматографирования: t_0 = 0,3 см; t_R = 120 см, $\mu_{0,5}$ = 12 мм, длина колонки L = 80 см.
8. Рассчитайте степень разделения α и критерий разделения R компонентов 1 и 2 по следующим данным хроматографирования: t_{R1} = 7,5 см, t_{R2} = 10,0 см, μ_1 = 2,5 см, μ_2 = 3,5 см.

Практические работы

Работа 1. *Определение жидких хлорметанов в их смеси*

Вариант 1

Проводят разделение и количественное определение ди-, три- и тетрахлорметанов и статистическую обработку результатов анализа. При хроматографировании смеси жидких хлорметанов первым из колонки выходит дихлорметан, вторым — трихлорметан, третьим — тетрахлорметан.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная жидкая фаза — полиорганофторсилоксан СКТФТ-50 (15 % от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Секундомер.

Пенный расходомер газа-носителя.

Анализируемый раствор: смесь жидких хлорметанов.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 50 °С, для термостата детектора 110 °С, для испарителя 110 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 45 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл анализируемого раствора. Проводят семь параллельных анализов. Концентрацию каждого компонентов смеси C_i рассчитывают по площадям пиков методом нормировки, используя формулу (5.40). Результаты определений записывают в таблицу:

№ пробы	C_1	$d = C_i - \bar{C}$	d^2
1			
.....	.....	.....	.....
7			
$n = 7$			

Для оценки эффективности метода проводят статистическую обработку результатов анализа.

Рассчитывают средний результат $\bar{C} = \sum_{n=1}^{n=n} C_i/n$ и стандартное отклонение отдельного результата:

$$s = \sqrt{\sum_{n=1}^{n=n} d^2/(n+1)}$$

По правилаим статистической обработки должно сохраняться неравенство $d < 2s$. Результаты, не удовлетворяющие этому требованию, отбрасывают и проводят повторный расчет C_i, d, d^2, s. Затем рассчитывают дисперсию

$$V = s^2$$

среднюю арифметическую ошибку

$$\Delta C = \sum_{n=1}^{n=n} (C_i - \bar{C})/n$$

среднюю квадратичную ошибку серии из семи измерений

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\sum_{n=1}^{n=n} d^2/n \cdot (n-1)}$$

точность определения среднего результата при доверительной вероятности $\alpha = 0{,}95$

$$\Delta C_{0,95} = \bar{s} \cdot t_{0,95}$$

где $t_{0,95}$ — критерий Стьюдента—Фишера;

относительную погрешность среднего результата с той же надежностью

$$\Delta C_{\text{отн}} = \Delta C_{0,95} \cdot \frac{100}{\bar{C}}$$

Значения критерия Стьюдента—Фишера $t_{0,95}$ в зависимости от $(n - 1)$ следующие:

$n-1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0,95}$	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228

Интервал возможных истинных значений измеряемой величины определяют как $\bar{C} \pm \Delta C_{0,95}$.

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Вариант 2

Выбирают оптимальные условия хроматографирования жидких хлорметанов, хроматографируют смеси жидких хлорметанов при различных расходах газа-носителя (гелия), строят график зависимости эффективности разделения от скорости гелия, рассчитывают критерии разделения соседних компонентов.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Условия хроматографирования те же, что в варианте 1. Устанавливают расход гелия 25 мл/мин, контролируя его пенным расходомером. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл пробы смеси хлорметанов. Затем устанавливают поочередно расход гелия 35, 45, 55 и 65 мл/мин и каждый раз после достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии (10—15 мин) в испаритель хроматографа поочередно вводят по 0,3 мкл смеси хлорметанов. При каждом расходе гелия опыт повторяют три раза.

По данным хроматографического анализа строят график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) от расхода гелия для каждого компонента. ВЭТТ рассчитывают, используя формулы (5.18) или (5.19) и (5.22). По графику находят оптимальный расход гелия, соответствующий минимальному зна-

чению ВЭТТ для каждого компонента. Для заданных величин расхода гелия рассчитывают степень разделения α и критерий разделения R по формулам (5.28) и (5.29). Сопоставляя данные графика ВЭТТ = $f(\upsilon)$ и величин α, R, определяют оптимальные условия хроматографирования. При этих условиях проводят три параллельных опыта по хроматографированию смеси хлорметанов. Концентрацию каждого компонента C_i рассчитывают по площадям пиков методом нормировки, используя результаты трех параллельных измерений, по формуле (5.40).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 2. *Определение воды в ацетоне*

На практике при работе с неводными растворителями, например с ацетоном, возникает необходимость контролировать содержание воды на различных стадиях обезвоживания растворителей. Метод газо-жидкостной хроматографии с применением в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликолей позволяет получить хорошее разделение воды и ацетона.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ 1500 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Анализируемый раствор: насыщенный водой ацетон (1—3% воды).

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 85 °С, для термостата детектора 120 °С, для испарителя 120 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа микрошприцем вводят 1 мкл ацетона. Сначала из колонки выходит ацетон,

затем — вода. Анализ повторяют три раза. Вследствие большого содержания ацетона его пик выходит за пределы шкалы.

Содержание воды в ацетоне рассчитывают по площадям пиков методом градуировочного графика. Для получения градуировочного графика поступают следующим образом. Микрошприц тщательно промывают водой до полного удаления ацетона, затем вводят в испаритель хроматографа поочередно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мкл воды. Каждое определение повторяют три раза. Измеряют площади пиков воды S_i и находят среднее арифметическое значение $\bar{S}_i$ для каждой пробы воды, введенной в хроматограф. Строят график зависимости площади пика воды от хроматографируемой массы g или объема V воды. Вычисляют среднюю площадь пика воды на хроматограмме насыщенного водой ацетона и по графику находят содержание воды в ацетоне (V_{H_2O}, g_{H_2O}). Концентрацию воды в ацетоне (в % и г/л) рассчитывают по формулам (5.38) и (5. 39).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 3. *Определение спиртов в их смеси*

Близкие по структуре спирты могут быть разделены на хроматографической колонке с полярной неподвижной фазой — полиэтиленгликолем. В работе проводят качественный и количественный анализ смеси спиртов нормального строения и изостроения.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ 1500 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Спирты: этанол, *н*-пропанол, изопропанол, *н*-бутанол, изобутанол.

Анализируемый раствор: смесь спиртов (3—4 спирта из перечисленных).

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора для термостата колонки

85 °С, для термостата детектора 130 °С, для испарителя 130 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа поочередно вводят микрошприцем по 0,3 мкл каждого спирта. Хроматографирование повторяют три раза. На хроматограмме измеряют t_R для каждого спирта. Усредняя результаты трех параллельных измерений t_R, рассчитывают объем удерживания V_R по формуле (5.1). Для спиртов нормального строения строят графики зависимости $\lg V_R = f(n_C, M, T_{кип})$, где n_C — число атомов углерода в молекуле спирта, M — молекулярная масса спирта, $T_{кип}$ — температура кипения спирта.

В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл анализируемого раствора. Измеряют по хроматограмме t_R для каждого пика и рассчитывают соответствующие значения V_R по формуле (5.1). Сравнивая V_R компонентов смеси с V_R индивидуальных спиртов, идентифицируют пики на хроматограмме смеси. Правильность идентификации подтверждают графическими зависимостями $\lg V_R = f(n_C, M, T_{кип})$.

Концентрацию компонентов в смеси C_i рассчитывают по площадям пиков S_i, методом нормировки с введением калибровочных коэффициентов K_{S_i}, используя формулу (5.43). Значения K_{S_i} для этанола: 0,72, для *н*-пропанола 0,71, для изопропанола 0,78, для *н*-бутанола 0,77, для изобутанола 0,76.

Данные для построения графических зависимостей:

	этанол	*н*-пропанол	изопропанол	*н*-бутанол	изобутанол
n_C	2	3	3	4	4
M	46	60	60	74	74
$T_{кип}$, °С	78,3	97,8	67,8	117,7	107,3

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 4. *Определение диметилформамида и этилацетата в сточных водах*

Газохроматографический метод дает возможность провести количественный анализ смеси воды, диметилформамида и этилацетата в широком интервале концентраций присутствующих компонентов.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ – 2000 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Образцы воды, этилацетата и диметилформамида.

Анализируемый раствор: проба воды, содержащая диметилформамид и этилацетат.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонки 80 °С, для термостата детектора 160 °С, для испарителя 170 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 65 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем анализируемую пробу 0,5—1,0 мкл в зависимости от содержания компонентов. На хроматограмме получают три пика. Хроматографирование повторяют три раза. Измеряют t_R для каждого компонента на трех хроматограммах, усредняют результаты трех параллельных измерений t_R и рассчитывают V_R каждого компонента по формуле (5.1).

Затем поочередно хроматографируют образцы воды, диметилформамида и этилацетата. Измеряют t_R каждого вещества и рассчитывают соответствующие значения V_R по формуле (5.1). Сравнивая V_R компонентов смеси с V_R индивидуальных образцов, идентифицируют пики на хроматограмме смеси.

Содержание компонентов смеси определяют по площадям пиков методом градуировочного графика. Для получения градуировочного графика поступают следующим образом. Вводят поочередно в испаритель хроматографа микрошприцем 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мкл воды, диметилформамида и этилацетата. Каждое хроматографирование повторяют три раза. Строят графики зависимости площадей пиков воды, диметилформамида и этилацетата от хроматографируемого количества $S_i = f(g_i)$. Вычисляют площадь пика каждого компонента на хроматограмме смеси как среднее арифметическое значение результатов трех измерений и по графику

$S_i = f(g_i)$ находят массу каждого компонента в хроматографируемом количестве смеси. Концентрацию компонентов (в % и г/л) рассчитывают по формулам (5.38) и (5.39). На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 5. *Определение этилацетата и этанола в сточных водах*

Сточные воды от производства винилацетата содержат этилацетат и этанол. Контроль содержания этилацетата и этанола в сточных водах необходим для решения задачи возврата воды в технологический цикл и регенерации этилацетата и этанола. В данной работе проводят ГЖХ-анализ методом внутреннего стандарта.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — хромосорб W зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликольсукцинат (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Бюкс вместимостью 15—20 мл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

н-Бутанол (внутренний стандарт).

Анализируемый раствор: проба воды, содержащая 1—5% этилацетата и этанола.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 60 °С, для термостата детектора 120 °С, для испарителя 120 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 50 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят 1 мкл анализируемой смеси — исходного анализируемого раствора с внутренним стандартом. Смесь готовят следующим образом: взвешивают (на аналитических весах) в бюксе 5 мл анализируемой смеси, добавляют 1 мл *н*-бутанола (внутренний стандарт), снова взвешивают. Вычисляют массу анализируемой смеси и массу

внутреннего стандарта. Хроматографирование приготовленной смеси повторяют семь—восемь раз. На каждой хроматограмме фиксируют четыре пика: 1 — этилацетат, 2 — этанол, 3 — вода, 4 — *н*-бутанол.

Концентрацию этилацетата и этанола рассчитывают по площади пиков методом внутреннего стандарта, пользуясь формулой (5.44). Калибровочные коэффициенты к площадям пиков равны: 0,79; 0,72; 0,77 для этилацетата, этанола и *н*-бутанола соответственно. Результаты расчетов семи параллельных определений вносят в таблицу. Для оценки используемого метода проводят статистическую обработку результатов анализа.

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и хроматограмму помещают в лабораторный журнал.

Работа 6. *Определение изопропанола в сточных водах*

Контроль содержания изопропанола в сточных водах производства полиэтилена низкого давления позволяет решить вопрос о возможности использования сточной воды для технологических целей или необходимости направления ее в сток. Для анализа органических соединений в сточных водах используют метод газожидкостной хроматографии.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ 1500 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Изопропанол.

Анализируемый раствор: вода с примесью изопропанола.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 80 °С, для термостата детектора 120 °С, для испарителя 120 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После достижения на

хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 1 мкл смеси воды с изопропанолом. Сначала из колонки выходит изопропанол, затем вода. Анализ повторяют три раза.

Содержание изопропанола в воде определяют по площади пиков методом градуировочного графика. Для построения градуировочного графика поступают следующим образом. Микрошприцем вводят в испаритель хроматографа поочередно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мкл изопропанола. Каждую процедуру хроматографирования повторяют три раза. Измеряют площади пиков изопропанола, находят среднее арифметическое значение площади пиков $\bar{S}_i$ для каждой пробы изопропанола, введенной в хроматограф. Строят график зависимости площади пика изопропанола от хроматографируемого объема или массы. Рассчитывают среднюю площадь пика изопропанола на хроматограмме образца сточной воды и по графику находят содержание изопропанола в анализируемом образце. Концентрацию изопропанола (в % и г/л) в образце сточной воды рассчитывают по формулам (5.38) и (5.39).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 7. *Определение изомерных кислот C_4H_9COOH в их смеси*

Газохроматографический метод дает возможность оценить содержание изомеров кислот в смеси при их синтезе.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная жидкая фаза — полипропиленгликольадипинат (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Образцы валериановой и триметилуксусной кислоты.

Анализируемый раствор: смесь изомерных кислот C_4H_9COOH — валериановой и триметилуксусной.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 140 °С, для термостата детектора 190 °С, для испарителя 200 °С.

Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 130 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,5 мкл анализируемого образца. На хроматограмме фиксируют два пика: 1 — триметилуксусная кислота; 2 — валериановая кислота. Хроматографирование повторяют три раза. Концентрации кислот определяют по площадям пиков методом градуировочного графика. Для построения градуировочного графика поступают следующим образом. Микрошприцем вводят в испаритель хроматографа 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мкл каждой кислоты. Строят графики зависимости площади пиков изомерных кислот C_4H_9COOH от массы хроматографируемой кислоты $S_i = f(g_i)$. Вычисляют площади пиков изомерных кислот C_4H_9COOH на хроматограмме смеси и по графику $S_i = f(g_i)$ находят массу валериановой и триметилуксусной кислот. Концентрацию изомерных кислот в смеси рассчитывают по формуле (5.40).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 8. *Определение качественного состава смеси по логарифмическим индексам удерживания*

Для идентификации компонентов по индексам удерживания определяют объемы удерживания компонентов контрольной смеси и эталонных предельных углеводородов на неполярной (апиезон L) и полярной (полиэтиленгликоль 2000) неподвижных фазах.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижные фазы — полиэтиленгликоль ПЭГ 2000 и апиезон L (15% от массы носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым азотом.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Набор эталонных предельных углеводородов *н*-C_6—C_9.

Анализируемый раствор: смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, *м*- и *о*-ксилолы).

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 90 °С, для термостата детектора 160 °С, для испарителя 170 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 130 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 140 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:2" или "1:4". После достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,8—1,0 мкл анализируемой смеси ароматических углеводородов, а затем вводят поочередно по 0,2 мкл эталонных предельных углеводородов. Процедуру хроматографирования повторяют три раза.

Сначала проводят хроматографирование с использованием в качестве неподвижной фазы апиезона L, затем полиэтиленгликоля 2000. Измеряют t_R, компонентов на хроматограммах контрольной смеси ароматических углеводородов и эталонных углеводородов и рассчитывают соответствующие значения V_R по формуле (5.1). Для эталонных углеводородов строят графики зависимости $\lg V_R = f(J)$, где J — индекс удерживания, он равен произведению числа углеродных атомов в молекуле углеводорода на 100. По графикам на основании величин $\lg V_R$ компонентов контрольной смеси ароматических углеводородов определяют их индексы удерживания. По уравнению (5.36) рассчитывают индексы удерживания для контрольных ароматических углеводородов на апиезоне L и полиэтиленгликоле 2000. Кроме того, пользуясь аддитивной схемой, вычисляют индексы удерживания всех анализируемых ароматических углеводородов по уравнению:

$$J = J_{\text{сн}} + \sum_{n=1}^{n=n_k} (n_k \cdot J_k)$$

где $J_{\text{сн}}$ — индекс удерживания углеводорода, например бензола; n_k — число функциональных групп; J_k — индекс инкремента структурной группы молекулы.

Индекс инкремента — CH_3 определяют как разность измеренных индексов удерживания толуола и бензола:

$$J_{CH_3} = J_{C_6H_5CH_3} - J_{C_6H_6}$$

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу:

Неподвижная фаза	Вещество	Литературное значение J	Экспериментальные значения J		Значение J, вычисленное по аддитивной схеме
			найденные по графику	рассчитанные по уравнению	
Апиезон L	Бензол	691			
	Толуол	798			
	м-Ксилол	904			
	о-Ксилол	930			
Полиэтиленгликоль 2000	Бензол	957			
	Толуол	1042			
	м-Ксилол	1131			
	о-Ксилол	1161			

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 9. *Определение продуктов бромирования н-бутанола*

Основной продукт бромирования *н*-бутанола — бутилбромид C_4H_9Br является сырьем для получения ряда продуктов органического синтеза. От содержания бутилбромида как основного продукта и примесей — *н*-бутанола C_4H_9OH и дибутилового эфира $(C_4H_9)_2O$ зависят состав и свойства продуктов переработки бутилбромида. В данной работе проводят анализ продуктов реакции бромирования *н*-бутанола методом ГЖХ. Работа включает выбор оптимального расхода газа-носителя (гелия), идентификацию и количественный анализ продуктов бромирования.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 или хромосорб W зернения 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ 1500 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон со сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Эталонные образцы: *н*-бутанол, дибутиловый эфир, бутилбромид.

Анализируемый раствор: продукт реакции бромирования *н*-бутанола.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температурный режим работы узлов прибора: для термостата колонок 70 °С, для термостата детектора 140 °С, для испарителя 140 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 25 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку 110 мА на ДТП. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение "1:4". После достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят по 0,3 мкл каждого эталонного образца. Затем устанавливают поочередно расход гелия 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 мл/мин и каждый раз после достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии (через 10 мин) в испаритель хроматографа вводят по 0,3 мкл каждого эталонного образца. По данным хроматографического анализа рассчитывают ВЭТТ, пользуясь формулами (5.18 или 5.19 и 5.22), и критерий разделения R всех компонентов по формуле (5.30). Строят графики зависимости ВЭТТ и R от расхода гелия v. По графикам находят оптимальный расход гелия, соответствующий минимальному значению ВЭТТ и наиболее полному разделению компонентов C_4H_9Br и C_4H_9OH.

В выбранных условиях проводят хроматографирование анализируемой пробы. Для этого вводят в испаритель поочередно 1 мкл смеси продуктов реакции бромирования *н*-бутанола и по 0,3 мкл эталонных образцов *н*-бутанола, бутилбромида и дибутилового эфира. Измеряют t_{R_1}, t_{R_2}, t_{R_3} компонентов анализируемой пробы и $t_{R_{C_4H_9Br}}$, $t_{R_{C_4H_9OH}}$, $t_{R_{(C_4H_9)_2O}}$ эталонных образцов. Данные записывают в таблицу:

Компоненты	t_{R_1}	t_{R_2}	t_{R_3}	$t_{R_{C_4H_9Br}}$	$t_{R_{C_4H_9OH}}$	$t_{R_{(C_4H_9)_2O}}$

Сравнивая величины t_R компонентов смеси реакции бромирования (t_{R_1}, t_{R_2}, t_{R_3}) *н*-бутанола с величинами t_R эталонных образцов, идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

Количественный анализ компонентов реакции бромирования *н*-бутанола проводят методом нормировки с введением калибровочных коэффициентов. Концентрацию компонентов рассчитывают по формуле (5.43). Калибровочные коэффициенты K_{S_i} равны: для *н*-бутанола 0,77, для бутилбромида 0,80, для дибутилового

эфира 0,72. Для оценки эффективности используемого метода проводят статистическую обработку результатов анализа.

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и помещают хроматограмму в лабораторный журнал.

5.3. Жидкостная хроматография (ЖХ)

Согласно классификации хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз все хроматографические методы, использующие в качестве подвижной фазы жидкость, относят к жидкостной хроматографии (ЖХ). В пределах этой большой группы методы классифицируют по механизму взаимодействия молекул сорбата с неподвижной фазой: адсорбционная, распределительная, ионообменная и ситовая хроматография. Однако классификация видов хроматографии по механизму сорбции достаточно условна, так как очень часто в реальном процессе параллельно протекают различные взаимодействия в зависимости от природы разделяемых веществ.

По критерию формы неподвижной фазы выделяют колоночную и плоскостную хроматографию. К последней относятся бумажный и тонкослойный варианты.

Методы жидкостной хроматографии находят широкое применение в научных исследованиях и технологии, в таких областях, как химия, нефтехимия, биология, медицина, пищевая промышленность, охрана окружающей среды и во многих других.

5.3.1. Общая характеристика метода

Применение в жидкостной хроматографии в качестве элюента жидкости позволяет анализировать смеси практически всех растворимых веществ, в том числе и тех, которые не могут быть проанализированы методом газовой хроматографии из-за их высоких температур кипения или термолабильности. Другой особенностью ЖХ является возможность использования большего числа параметров при оптимизации условий разделения за счет реализации взаимодействия молекул разделяемых веществ не только с неподвижной фазой (как в газовой хроматографии), но и с подвижной фазой. Наконец, разделение в ЖХ проводят при низких температурах (20—60 °С), что иногда улучшает разделение.

Очевидно, что теоретические положения ЖХ (в частности, вопросы эффективности и селективности разделения) несколько отличаются от таковых в газовой хроматографии. Это отличие обусловлено тем, что в жидкостях по сравнению с газом возрастает плотность (в 10^3 раз) и вязкость (в 10^2 раз) подвижных фаз и как следствие уменьшаются коэффициенты диффузии (в 10^4 раз). Поэтому в колоночной ЖХ влиянием молекулярной диффузии на

размывание зоны часто пренебрегают ($D_п \approx 10^{-5}$ см^2/с). Следовательно, основными процессами, влияющими на ширину хроматографической зоны является вихревая диффузия и массопередача. Оба эти процесса существенно зависят от диаметра частиц неподвижной фазы. Чем больше диаметр частиц, тем больше высота, эквивалентная теоретической тарелке, тем сильнее размывание (см. рис. 5.9).

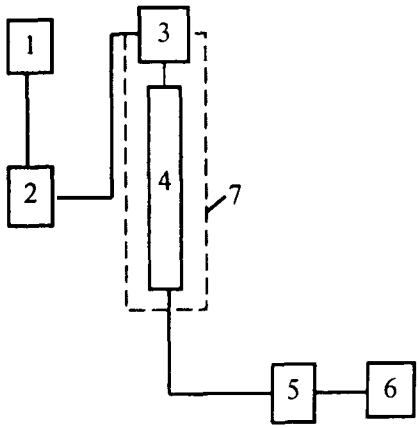


Рис. 5.17. Блок-схема жидкостного хроматографа:
1 — сосуд для элюента; 2 — насос; 3 — устройство для ввода пробы (инжектор); 4 — колонка; 5 — детектор; 6 — самописец; 7 — термостат

В классической ЖХ частицы неподвижной фазы имеют диаметр от 10 мкм и выше, жидкость по колонке передвигается за счет силы тяжести, отдельные фракции элюата собираются и затем анализируются. Применение сорбентов нового типа — очень малых частиц (3—10 мкм) привело к созданию высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) — современного варианта жидкостной хроматографии с увеличенной эффективностью разделения. В этом методе резко уменьшается вклад внешне- и внутридиффузионной массопередачи ($C_п$, $C_н$). Кроме того, применение узких колонок с внутренним диаметром 4—6 мм вызвало необходимость повысить давление на входе в колонку до 0,5—40 МПа, чтобы увеличить скорость прохождения элюента. Таким образом, появилась возможность работать при бóльших скоростях элюирования, чем в классическом варианте. В результате были получены колонки с числом теоретических тарелок ~10^5 и $H = 0{,}2$—$0{,}01$ мм, что составляет 2—5 диаметров частиц. Одновременно были разработаны детекторы, позволяющие определять до 10^{-10} г вещества: фотометрические (в УФ и видимой области), рефрактометрические, флуориметрические, амперометрические.

Большим достоинством ВЭЖХ является возможность реализовать все механизмы разделения — адсорбционный, распределительный, ионообменный, ситовой. Основные теоретические положения ВЭЖХ и классической колоночной ЖХ практически одинаковы.

Конструкция приборов для ВЭЖХ не зависит от механизма разделения и, следовательно, от природы подвижной и неподвижной фаз. На рис. 5.17 приведена принципиальная схема жидкост-

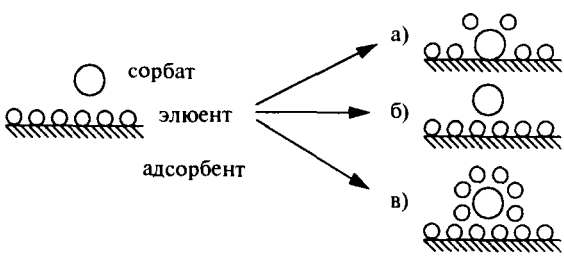
ного хроматографа высокого давления. В настоящее время используют хроматографы самой различной степени сложности — от наиболее простых до хроматографов, снабженных компьютерами, которые контролируют заданные рабочие параметры, формируют градиент подвижной фазы, управляют автоматическим вводом пробы, коллектором фракций, проводят обработку получаемых данных.

Применение жидкостных хроматографов высокого давления позволяет проводить разделение веществ, качественный и количественный анализ смесей и выделение компонентов смеси. Выделение компонентов смеси, как правило, осуществляется в препаративных жидкостных хроматографах, в которых к детектору присоединен коллектор фракций для отбора нужных компонентов смеси после ее разделения.

5.3.2. Адсорбционная хроматография

В основу классификации методов жидкостной хроматографии может быть положен механизм взаимодействия молекул сорбируемого вещества с неподвижной фазой. Если молекулы сорбата удерживаются поверхностью твердого адсорбента за счет дисперсионных, ориентационных и индукционных взаимодействий, метод называют *адсорбционной хроматографией.* Данный метод хроматографии может быть реализован в классическом варианте колоночной хроматографии и в ВЭЖХ. Как уже отмечалось выше, в ЖХ подвижная фаза играет активную роль в межмолекулярных взаимодействиях. Взаимодействие хроматографируемых веществ с элюентом уменьшает удерживание (адсорбцию) на неподвижной фазе. Поэтому при рассмотрении механизма сорбции в ЖХ необходимо учитывать сорбцию молекул элюента на поверхности неподвижной фазы.

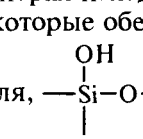
Возможны следующие варианты сорбции сорбата: а) вытеснение молекул элюента непосредственно с поверхности сорбента; б) адсорбция на монослое молекул элюента; в) растворение в полислоях элюента. Эти варианты наглядно иллюстрируют следующая схема:



Таким образом, важной особенностью адсорбционной ЖХ является то, что удерживание вещества на сорбенте определяется тремя типами взаимодействия: 1) адсорбент (А) — сорбат (С); 2) адсорбент — элюент (Э); 3) элюент — сорбат.

По сравнению с газовой хроматографией в ЖХ добавляется взаимодействие элюент—сорбат и элюент—адсорбент и с точки зрения межмолекулярных взаимодействий хроматографическую систему сорбент—сорбат—элюент надо рассматривать в целом. Именно поэтому в ЖХ имеется возможность регулировать селективность разделения путем изменения межмолекулярных взаимодействий сорбат—элюент без изменения природы адсорбента. Согласно одной из классификаций, все элюенты объединяются в несколько групп: от чистых акцепторов протонов к чистым донорам протонов через промежуточные варианты. Изменяя состав элюента (заменяя его новым или добавляя в него другой компонент), изменяют природу сил взаимодействия в подвижной фазе и тем самым увеличивают или ослабляют адсорбцию сорбата на неподвижной фазе и как следствие изменяется удерживание вещества в колонке. Удерживание в ЖХ обычно характеризуется фактором емкости k' (см. уравнение 5.8). Теоретические основы разделения методом жидкостной хроматографии изложены в гл. 5.1.

Сорбенты и элюенты. В адсорбционной ЖХ в зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз различают два варианта метода: *нормально-фазный* и *обращенно-фазный*. В нормально-фазном варианте хроматографии применяют полярные сорбенты (силикагель, оксид алюминия), неполярные подвижные фазы (гексан) и разделяют полярные вещества.

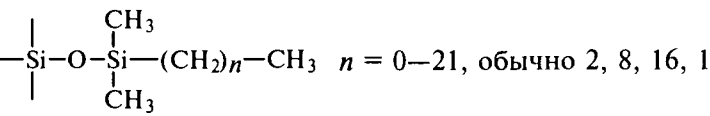
Особенно широко в нормально-фазном варианте хроматографии применяют сорбенты на основе силикагеля. Силикагель — аморфное вещество, общая химическая формула $SiO_2 \cdot xH_2O$. Подкислением раствора силиката натрия получают золь ортокремниевой кислоты $SiO_2 \cdot 2H_2O$, в процессе старения которого осуществляется его поликонденсация с образованием конгломератов с большой удельной поверхностью, пронизанных капиллярами (порами). На поверхности гранул и в порах находятся в большом количестве гидроксильные группы, которые обеспечивают, с одной стороны, гидрофильность силикагеля, , с другой — адсорбцию полярных веществ за счет водородных связей или диполь-дипольного взаимодействия. Введение различных функциональных групп, например CN, NO_2, NH_2, $N(CH_3)_2$, позволяет изменить свойства и селективность силикагелей.

При выборе подвижного растворителя, как уже отмечалось выше, необходимо учитывать не только его транспортную функ-

цию, но и возможность взаимодействия с растворенным веществом. В первом приближении элюирующую силу растворителя определяет его полярность: в нормально-фазном варианте с увеличением полярности растворителя его элюирующая сила возрастает. Чем больше элюирующая сила подвижного растворителя, тем меньше фактор емкости сорбента k' для вещества на данном сорбенте. Все растворители в порядке увеличения их элюирующей силы (возрастания полярности) можно расположить в так называемый элюотропный ряд. Вначале этого ряда находится *н*-пентан, хроматографическая полярность p' которого равна 0, и заканчивается водой с $p' = 10{,}2$. Часто применяют смеси растворителей (гексан-хлороформ, гексан-метиленхлорид и т. д.), позволяющие регулировать элюирующую силу подвижной фазы при различном соотношении компонентов.

Метод нормально-фазовой хроматографии позволяет разделять многие полярные вещества. Особенно высокая селективность достигается при разделении пространственных изомеров, в частности, *орто-*, *мета-*, *пара*-изомеров ароматических соединений.

В обращенно-фазной адсорбционной хроматографии применяют неполярные сорбенты, полярные элюенты и разделяют соединения с неполярными группами, которые сорбируются на поверхности неполярного сорбента. Эффективным неполярным, гидрофобным сорбентом является силикагель, химически модифицированный хлорсиланом $ClSi(CH_3)_3$. Такой силикагель содержит вместо поверхностных гидроксильных групп эфирную силильную группу:



$n = 0$—21, обычно 2, 8, 16, 18

Это так называемые привитые сорбенты.

В качестве элюента в обращенно-фазной хроматографии применяют такие сильнополярные растворители, как вода или вода с добавлением спиртов, ацетонитрил. В этом случае с увеличением полярности подвижной фазы элюирующая сила растворителя уменьшается.

Предложен ряд теорий процесса разделения смесей в обращенно-фазной хроматографии, среди которых наибольшее распространение получила сольвофобная теория Хорвата. Согласно этой теории хроматографическая система стремится к максимальному уменьшению гидрофобной поверхности за счет сольвофобных взаимодействий. Поэтому образование в структурированной подвижной фазе (в данном случае это вода с растворенным в ней растворителем) "полости" для размещения гидрофобной молеку-

лы сорбата менее выгодно по сравнению с размещением этой молекулы на поверхности сорбента.

В настоящее время обращенно-фазный вариант применяют в ВЭЖХ гораздо чаще, чем нормально-фазный благодаря устойчивости сорбентов с привитыми неполярными группами к действию растворителей, воды, pH, температуры. Важными достоинствами являются быстрое установление равновесия при смене элюента и возможность изменять в широких пределах селективность за счет изменения типа и степени модификации сорбента и подвижной фазы. Варьируя подвижную и неподвижную фазы, можно разделять практически все вещества. Особенно эффективно применение в обращенно-фазной хроматографии градиентного элюирования, т. е. постепенного изменения состава растворителя в ходе хроматографирования, что позволяет элюировать из колонки как слабо-, так и сильноудерживающиеся вещества с хорошим разделением за короткое время анализа.

Ион-парная хроматография. Ион-парная хроматография используется для разделения соединений, способных к диссоциации. В этом случае в подвижную фазу вводят вспомогательный реагент, дающий при диссоциации так называемый противоион, заряд которого противоположен заряду разделяемых ионов. Противоион и хроматографируемый ион образуют ионную пару (или ионный ассоциат), обладающую способностью сорбироваться на неполярном сорбенте (обычно силикагель с привитыми на его поверхности C_{18} алкильными группами).

Классическим примером разделения методом ион-парной хроматографии является разделение карбоксильных кислот. Будучи сильнополярными, соединения этого класса в условиях нормально-фазной хроматографии взаимодействуют с силикагелем и практически не элюируются. В случае обращенно-фазной хроматографии кислоты взаимодействуют с полярным элюентом и не удерживаются полярным сорбентом. При pH от 2 до 8 (интервал надежной работы силикагеля) карбоксильные кислоты в водном элюенте находятся в диссоциированном состоянии. При добавлении в элюент соли тетрабутиламмония, дающей противоион $(C_4H_9)_4N^+$, образуется ионная пара $[(C_4H_9)_4N^+][^-OOCR]$.

Если разделяются соединения катионного характера, то в качестве вспомогательного реагента используют соединения, дающие анионы. Например, при разделении аминов в элюент добавляют соли алкил- и арилсульфокислот, перхлораты, пикраты. И в первом, и во втором случае образуются ионные пары, имеющие гидрофильную и гидрофобную части. По одной из теорий гидрофобный "хвост" образовавшейся ионной пары удерживается поверхностью неполярного сорбента с привитыми алкильными группами C_{18}, т. е. сорбция происходит по обычному обращенно-фазному механизму. Чем длиннее "хвост", тем сильнее удерживание,

т. е. фактор емкости сорбента k' относительно карбоксильных кислот увеличивается при использовании в качестве противоионов тетраалкиламмония в ряду:

$$(C_5H_{11})_4N^+ > (C_4H_9)_4N^+ > (C_3H_7)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+ > (CH_3)_4N^+$$

Следовательно, ион-парная хроматография — это хроматография нейтральных ионных ассоциатов, ионных пар, образуемых определяемым ионом с гидрофобным противоионом. Свойства элюента в ион-парной хроматографии должны способствовать стабилизации ионных пар, поэтому важно поддерживать определенное значение pH элюента. Обычно для этой цели применяют фосфатные и цитратные буферные растворы. Растворителем обычно служит вода с добавлением спиртов (метилового, этилового) или ацетонитрила. Элюирующая сила подвижной фазы возрастает с увеличением доли органического компонента, т.е. фактор емкости k' уменьшается при повышении доли органического модификатора. Таким образом, на селективность разделения в методе ион-парной хроматографии влияет состав элюента, а именно, природа и концентрация органического компонента, концентрация вспомогательного реагента и pH.

Ион-парная хроматография совмещает в себе достоинства обращенно-фазной и ионообменной хроматографии. Метод позволяет разделять смеси кислот и оснований, красители, их полупродукты (аминосульфонаты и оксисульфонаты нафталина), лекарственные вещества (тетрациклины), витамины C, PP, B_c, B_1, фенолы, хелаты металлов и т. д.

Качественный и количественный анализ. Идентификация компонентов смеси методом адсорбционной хроматографии проводится аналогично идентификации в газовой хроматографии, т. е. по времени или объему удерживания $t_R(V_R)$, по относительному удерживанию $t_{R_{отн}} = t_R/t_{R,ст}$ (где t_R — время удерживания анализируемого вещества, $t_{R,ст}$ — время удерживания введенного в смесь стандарта), а также по логарифмическим зависимостям, существующим для гомологических рядов. В последнем случае хроматографируют несколько веществ, являющихся членами гомологического ряда, и строят график зависимости логарифма времени удерживания от числа звеньев гомологического ряда: $\lg t_R - n$, затем измеряют t_R для идентифицируемого члена гомологического ряда и путем интерполяции по графику находят n, по которому определяют неизвестное вещество.

Количественный анализ в ВЭЖХ основан на пропорциональной зависимости количества хроматографируемого вещества от высоты пика h или его площади S. Высоту пика h измеряют как расстояние от вершины пика до базовой линии (рис. 5. 18); площадь

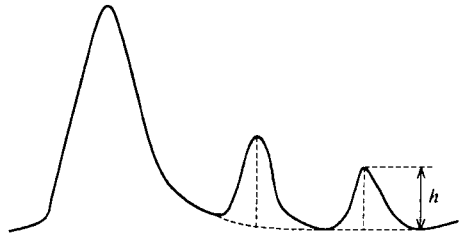


Рис. 5.18. Измерение высоты пика *h*

пика измеряют как площадь треугольника (см. разд. 5.2). В ВЭЖХ чаще используют для расчетов высоту пика, так как этот параметр менее зависит от перекрывания соседних пиков.

Расчет количественного состава смесей проводят методом градуировочного графика или методом внутреннего стандарта, который позволяет исключить ошибку, связанную с вводом пробы. Метод нормировки используют редко, поскольку применительно для ВЭЖХ не существует детектора, обладающего общей чувствительностью к соединениям различного химического строения (каким является, например, детектор по теплопроводности в газовой хроматографии).

Пики на хроматограммах в современных хроматографах обрабатываются цифровыми интеграторами и ЭВМ, которые выводят на печать все нужные исследователю параметры: название веществ, площади пиков, времена удерживания и содержание (в различных единицах) для всех компонентов исследуемого образца.

Воспроизводимость времен удерживания, высот и площадей пиков составляет ±2—3%. Чувствительность метода ВЭЖХ определяется типом применяемого детектора и свойствами определяемого вещества, например, наличием хромофорных групп при использовании фотометрических детекторов. Наиболее чувствительны электрохимические и флуориметрические детекторы, которые позволяют обнаружить до 10^{-12} г/мл, или 10^{-6} мкг/мл вещества. Предел обнаружения определяемого вещества фотометрическими детекторами составляет 1 мкг/мл и более. Продолжительность одного анализа 3—20 мин (в зависимости от времени удерживания компонентов смеси).

Вопросы и задачи

1. Дайте общую характеристику метода жидкостной хроматографии.

2. Что такое высокоэффективная жидкостная хроматография и чем она отличается от классической жидкостной хроматографии?

3. Какие причины приводят к размыванию зоны на колонке в ВЭЖХ?

4. Как можно свести размывание зоны к минимуму?
5. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
6. Что такое нормально-фазный вариант адсорбционной жидкостной хроматографии?
7. Почему нельзя применять водные растворы элюента в сочетании с сорбентом-силикагелем?
8. Каков механизм разделения в обращенно-фазной хроматографии?
9. Какие вещества и почему можно разделять методом ионпарной хроматографии?

Практические работы

Работа 1. *Определение бензола, нитробензола и бензонитрила в их смеси*

При пропускании через колонку, заполненную полярным сорбентом (силикагель), раствора, содержащего бензол, нитробензол и бензонитрил, различающиеся полярностью, с использованием в качестве элюента гексана в первую очередь вымывается бензол, затем более полярные нитробензол и бензонитрил.

Количественный анализ смеси проводят методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф.

Хроматографическая колонка длиной 100 мм, диаметром 4 мм.

Сорбент — силикагель марки С-3, диаметр частиц 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка вместимостью 1 мкл.

Секундомер.

Элюент — гексан.

Растворы бензола, нитробензола и бензонитрила в гексане с содержанием (соответственно) 10; 0,06; 0,2 мг/мл.

Анализируемый раствор: смесь 2% бензола, 0,01% нитробензола и 0,05% бензонитрила в растворе CCl_4.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции, устанавливают расход элюента 1,2 мл/мин с помощью микробюретки. Микрошприцем вводят в дозатор 1 мкл смеси. На хроматограмме получают четыре пика: первый пик — неудерживаемое вещество (четыреххлористый углерод), затем последовательно — бензол, нитробензол и бензонитрил. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента t_R (в с). Анализ повторяют три раза. Определяют высоту пика каждого компонента как среднее арифметическое значение из трех измерений.

Содержание компонента в смеси рассчитывают методом градуировочного графика. Для этого при тех же условиях хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора нитробензола и строят график $h = f(g_{нб})$. По графику находят содержание нитробензола $g_{нб}$ в смеси, взяв среднее значение высоты пика.

Аналогично определяют содержание бензола $g_{бенз}$ в смеси, предварительно хроматографируя раствор бензола. Результаты записывают в таблицу.

Компонент смеси	t_{R1}	t_{R2}	t_{R3}	$t_{R,ср}$	h_1	h_2	h_3	$h_{ср}$
Неудерживаемое вещество								
Бензол								
Нитробензол								
Бензонитрил								

Пользуясь хроматограммой анализируемой смеси, рассчитывают хроматографические параметры: t'_R, V'_R, k', R, N и H (см. гл. 5.1). Результаты записывают в таблицу

Компонент смеси	t'_R	V'_R	k'	R	N	H	g
Неудерживаемое вещество							
Бензол							
Нитробензол							
Бензонитрил							

Хроматограммы и градуировочные графики помещают в лабораторный журнал.

Работа 2. *Определение о-, м- и п-нитрофенолов в их смеси*

Высокоэффективная жидкостная хроматография в нормально-фазном варианте (полярный сорбент — неполярный элюент) рекомендуется для разделения изомеров. Благодаря разному расположению функциональных полярных групп изомеры нитрофенола имеют различное время удерживания на силикагеле. Идентификацию пиков на хроматограмме проводят методом внутреннего стандарта. Количественное определение одного из изомеров проводят методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф.
Хроматографическая колонка длиной 100 мм, диаметром 4 мм.
Сорбент — силикагель марки С-3, диаметр частиц 5—10 мкм.
Микрошприц вместимостью 10 мкл.
Микробюретка для определения расхода элюента.
Секундомер.

Элюент: 4%-ный раствор изопропилового спирта в гексане.
Растворы *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов, 0,1%-ные.
Смесь изомеров нитрофенола в изопропиловом спирте.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Работу проводят при комнатной температуре, расход элюента 1,2 мл/мин. Микрошприцем вводят в дозатор 2 мкл смеси, не закрывая кран дозатора, и затем 2 мкл четыреххлористого углерода в качестве неудерживаемого вещества. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента. Анализ повторяют три раза.

На хроматограмме получают четыре пика. Чтобы провести идентификацию пиков, в дозатор вводят 2 мкл смеси изомеров нитрофенола и 1 мкл раствора одного из изомеров и хроматографируют при тех же условиях. Высота одного пика увеличивается (*может зашкалить*), что указывает на принадлежность его к изомеру нитрофенола, введенному в качестве внутреннего стандарта. Затем повторяют хроматографирование смеси с добавлением раствора другого изомера и т. д.

Идентифицируют пики изомеров нитрофенола, объясняют порядок выхода изомеров. Рассчитывают времена удерживания, площади пиков. Результаты записывают в таблицу:

Компонент	t_{R1}	t_{R2}	t_{R3}	$t_{R,ср}$	t'_R	S_1	S_2	S_3	$S_{ср}$
Неудерживаемое вещество									
о-Нитрофенол									
м-Нитрофенол									
п-Нитрофенол									

Содержание одного (или всех) изомеров определяют методом градуировочного графика. Для этого хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора каждого изомера. Анализ каждого вещества повторяют не менее 3 раз. Строят градуировочные графики $S = f(g_{изом})$ и определяют содержимое изомеров в смеси g (в мкг). Рассчитывают объемы удерживания, зная t'_R и скорость элюента, а также характеристики k', N, H, R, α относительно *о*-нитрофенола. Результаты записывают в таблицу:

Компонент	$V'_{R,ср}$	k'	α	R	N	H	g
о-Нитрофенол							
м-Нитрофенол							
п-Нитрофенол							

Хроматограммы и градуировочные графики помещают в лабораторный журнал

Работа 3. *Определение о-, м- и п-нитроанилинов в их смеси*

Работу выполняют методом ВЭЖХ в нормально-фазном варианте (полярный сорбент—неполярный элюент). Благодаря различному пространственному расположению полярных групп изомеры нитроанилинов имеют различное время удерживания на силикагеле. Идентификацию пиков на хроматограмме проводят методом внутреннего стандарта. Количественное определение проводят методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф.

Хроматографическая колонка длиной 100 мм, диаметром 4 мм.

Сорбент — силикагель марки С-3, диаметр частиц 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка для определения расхода элюента.

Секундомер.

Элюент: 4%-ный раствор изопропилового спирта в гексане.

Растворы *о-*, *м-* и *п*-нитроанилинов, 0,1%-ные.

Смесь изомеров нитроанилина в изопропиловом спирте (0,2%-ный раствор).

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Работу проводят при комнатной температуре, расход элюента 1,2 мл/мин. Микрошприцем вводят в дозатор 2 мкл смеси, не закрывая кран дозатора, и затем 2 мкл CCl_4 в качестве неудерживаемого вещества. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента. Анализ повторяют три раза.

На хроматограмме получают четыре пика. Чтобы провести идентификацию пиков, в дозатор вводят 2 мкл смеси изомеров нитроанилина и 1 мкл раствора одного из изомеров и хроматографируют в тех же условиях. Высота одного пика резко увеличивается (*может зашкалить*), что указывает на принадлежность его к изомеру нитроанилина, введенного в качестве внутреннего стандарта.

Повторяют хроматографирование смеси с добавлением раствора другого изомера и т. д.

Идентифицируют пики нитроанилинов, объясняют порядок выхода изомеров. Рассчитывают времена удерживания и высоты пиков. Результаты записывают в таблицу.

Компонент	t_{R1}	t_{R2}	t_{R3}	$t_{R,ср}$	t'_R	h_1	h_2	h_3	$h_{ср}$
Неудерживаемое вещество									
о-Нитроанилин									
м-Нитроанилин									
п-Нитроанилин									

Содержание одного (или всех) изомеров определяют методом градуировочного графика. Для этого хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора каждого изомера. Анализ каждого вещества повторяют не менее трех раз. Строят градуировочные графики $h = f(g_{изом})$ и определяют содержание изомеров в смеси g (в мкг или мг). Рассчитывают объемы удерживания, зная t'_R и скорость элюента, а также k', N, H, R, α относительно *о*-нитроанилина.

Результаты записывают в таблицу.

Компонент	$V'_{R,ср}$	k'	α	R	N	H	g
о-Нитроанилин							
м-Нитроанилин							
п-Нитроанилин							

Хроматограммы и градуировочные графики помещают в лабораторный журнал.

Работа 4. *Определение бензола, нафталина и фенантрена в их смеси*

Анализ бензола, нафталина и фенантрена в их смеси методом жидкостной хроматографии — типичный пример разделения высококипящих органических веществ, трудно разделяемых методом газовой хроматографии. Разделение методом ВЭЖХ проходит за 5 мин, время удерживания возрастает с увеличением числа ароматических колец в ряду бензол—нафталин—фенантрен. Данные ароматические соединения хорошо детектируются фотометрическим методом при $\lambda = 254$ нм.

Приборы и реактивы

Жидкостный хромотограф с УФ-детектором.

Хроматографическая колонка длиной 150 мм, диаметром 6 мм.

Сорбент — силикагель Силасорб-600, диаметр частиц 5 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка вместимостью 1 мкл.

Секундомер.

Элюент — гексан.

Анализируемый раствор: смесь бензола, нафталина и фенантрена в четыреххлористом углерода.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают расход элюента 1 мл/мин. Микрошприцем вводят в дозатор 1 мкл смеси анализируемых веществ. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента. Первый пик на хроматограмме — неудерживаемое вещество CCl_4. Проводят семь параллельных

анализов. Измеряют высоты пиков. Результаты записывают в таблицу:

№	$t_{0_{CCl_4}}$	Бензол		Нафталин		Фенантрен	
		t_R	$h_б$	t_R	$h_н$	t_R	$h_ф$
1							
...							
7							
	$t_{0,ср}$	$t_{R,ср}$	$h_{б,ср}$	$t_{R,ср}$	$h_{н,ср}$	$t_{R,ср}$	$h_{ф,ср}$

Затем вычисляют хроматографические параметры и записывают их в таблицу.

Компонент	t'_R	V'_R	k'	α (относительно бензола)	R	N	H
Бензол							
Нафталин							
Фенантрен							

Количественное определение одного или всех компонентов проводят по указанию преподавателя методом градуировочного графика. Для этого хроматографируют 1, 2, 3, 4 и 5 мкл раствора одного из компонентов смеси и строят градуировочный график $h = f(g_{комп})$. По графику находят концентрации компонентов в смеси, соответствующие измеренным высотам пиков h. Проводят статистическую обработку результатов количественного определения одного из компонентов. Результаты статистической обработки записывают в таблицу. Хроматограммы и графики помещают в лабораторный журнал.

Работа 5. *Определение бензола и его гомологов в их смеси*

Для разделения гомологов особенно эффективен метод обращенно-фазной хроматографии (неполярный сорбент—полярный элюент). Бензол, толуол, этилбензол и пропилбензол имеют разные времена удерживания на силикагеле с привитыми углеводородными цепями. С увеличением длины алкильной цепи растворимость веществ рассматриваемого ряда в полярном элюенте уменьшается и усиливается удерживание на сорбенте.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф с УФ-детектором.

Хроматографическая колонка длиной 100 мм, диаметром 6 мм.

Сорбент — силикагель с привитыми алкильными епями C_{16}, диаметр частиц силикагеля 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Секундомер.

Элюент: 35%-ный раствор изопропилового спирта в воде.

Растворы индивидуальных алкилбензолов.

Анализируемый раствор: алкилбензолы в изопропиловом спирте, 1%-ные растворы.

Выполнение работы

Включают прибор согласно инструкции. Расход элюента 1 мл/мин, начальная температура термостата колонок 60 °С. Микрошприцем вводят в дозатор 4 мкл смеси бензола и его гомологов. Измеряют секундомером время выхода каждого вещества. Следует иметь в виду, что растворитель может содержать примесь более полярного вещества, чем бензол, который будет выходить первым из колонки. Поэтому пик бензола следует идентифицировать методом внутреннего стандарта. Для этого в дозатор вводят 4 мкл анализируемой смеси и 1 мкл раствора бензола. Увеличение пика свидетельствует о принадлежности его бензолу.

Для расчета приведенных времен удерживания вычисляют теоретическое время выхода неудерживаемого вещества:

$$t = \frac{1{,}2\,V_{кол}}{2F} = \frac{1{,}2\pi d^2 L}{8F}$$

где $V_{кол}$ — вместимость колонки, мл; d — внутренний диаметр колонки, см; L — длина колонки, см; F — расход элюента, мл/мин; 1,2 — коэффициент, учитывающий время выхода неудерживаемого вещества в остальных коммуникациях прибора.

По хроматограмме рассчитывают хроматографические параметры и записывают их в таблицу.

Компонент	t_R	t'_R	V_R	S	k'	α	R	N	H
1									
...									
5									

Делают вывод о селективности и эффективности колонки.

Содержание алкилбензолов определяют методом градуировочного графика. Для этого хроматографируют 1, 2, 3, 4 и 5 мкл раствора алкилбензола. Рассчитывают площади пиков S и, зная концентрации раствора, строят градуировочный график $S = f(g_{алкбен})$. По графику находят содержание алкилбензола в смеси.

Хроматограммы и градуировочные графики помещают в лабораторный журнал.

5.3.3. Ионообменная хроматография

Общая характеристика метода. Ионообменная хроматография — метод разделения смесей, основанный на распределении компонентов смеси между раствором и ионообменником (ионитом). Ионообменники поглощают из раствора положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов с зарядом того же знака.

В зависимости от знака обменивающихся ионов иониты разделяются на *катиониты*, или *катионообменники* (между ионитом и раствором происходит обмен катионов), *аниониты*, или *анионообменники* (обмен анионов) и *амфолиты*, или *амфолитные ионообменники* (в зависимости от условий возможен обмен как катионов, так и анионов).

Ионообменники состоят из матрицы (каркаса) и ионогенных (активных) групп. Среди ионообменников широкое распространение получили ионообменные смолы, содержащие полимерную часть R и ионогенные группы, например $-SO_3^- H^+$ или $-NH_3^+ OH^-$. В общем виде химическую формулу ионообменника можно записать как $RSO_3^- H^+$ или $RNH_3^+ OH^-$. Здесь группы SO_3^- и NH_3^+ — фиксированные ионы, — противоионы H^+ и OH^- подвижны и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака. При обозначении ионита показывают, какие противоионы входят в его состав (H-, OH-форма).

Реакции ионного обмена записывают как обычные химические гетерогенные реакции:

Реакция катионного обмена

$$\underset{\text{катионообменник р-р}}{RSO_3^- H^+} + NA^+ \rightleftarrows \underset{\text{катионообменник р-р}}{RSO_3^- NA^+} + H^+$$

Реакция анионного обмена

$$\underset{\text{анионообменник р-р}}{RNH_3^+ OH^-} + Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{анионообменник р-р}}{RNH_3^+ Cl^-} + OH^-$$

Чаще всего в ионообменной хроматографии неподвижной фазой служат синтетические органические ионообменники, а в качестве подвижной фазы применяют растворы кислот, оснований, солей, буферные растворы с различным значением pH, растворы комплексообразующих реагентов и т. д.

Ионный обмен — это обратимый стехиометрический процесс. Количество иона, поглощенного ионообменником, равно количеству иона, десорбированного из ионообменника. Процесс ионного обмена осуществляется на границе раздела двух фаз "зерна ионообменника—раствор". Поэтому ионообменные процессы относят к гетерогенным физико-химическим процессам.

Ионный обмен зависит от природы ионогенных групп высокомолекулярного каркаса ионообменника и свойств анализируемого раствора, т.е. от pH среды, природы поглощенных ионов, концентрации раствора. Равновесное распределение иона между фазами может быть охарактеризовано коэффициентом распределения $K_д$:

$$K_д = \frac{m_0 - m}{m} \cdot \frac{V}{g} = k' \cdot \frac{V}{g} \qquad (5.45)$$

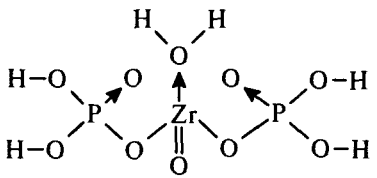
где m_0 — начальное количество иона в растворе, г; m — равновесное количество иона в растворе, г; V — объем раствора, мл; g — навеска ионообменника, г; k' — коэффициент емкости.

Существует два метода проведения ионообменного процесса — статический и динамический. При выполнении анализа в статических условиях ионообменник встряхивают с исследуемым раствором (до установления равновесия), раствор отделяют от ионообменника и анализируют либо раствор, либо ионообменник. Анализ динамическим методом проводят следующим образом. Ионообменник помещают в колонку и через него пропускают анализируемый раствор, при этом ионообменник поглощает ионы. Ионообменник промывают растворителем или водой для вытеснения продуктов ионообменной реакции, задержавшихся между зернами ионообменника, а затем проводят элюирование сорбированных ионов. По результатам анализа элюата строят кривые элюирования (хроматограммы) $C = f(V)$ и рассчитывают условия разделения ионов.

Зная коэффициент распределения для различных ионов, можно рассчитать коэффициенты разделения для любой ионной пары на данном ионообменнике при одних и тех же условиях (см. разд. 5.1).

Типы ионообменников и их синтез. Различают неорганические и органические ионообменники. Природные минеральные ионообменники представляют собой, как правило, кристаллические силикаты. Наиболее важными представителями этой группы являются цеолиты. К ним относятся такие минералы, как шабазит $(CaNa_2)(Si_2AlO_6)_2 \cdot 6H_2O$, стильбит $(Na_2Ca)[Al_2Si_6O_{10}] \cdot 6H_2O$, натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$. Роль противоионов выполняют ионы щелочных и щелочноземельных металлов, которые не фиксированы решеткой.

Синтетические неорганические ионообменники синтезируют на основе алюмосиликатов. Этот тип ионообменников называют пермутитами, их состав отвечает общей формуле $Al_2O_3 \cdot n SiO_2 \cdot m Na_2O \cdot p H_2O$. Синтезирован класс неорганических ионообменников на основе фосфатов циркония и титана, которые имеют следующую структуру:



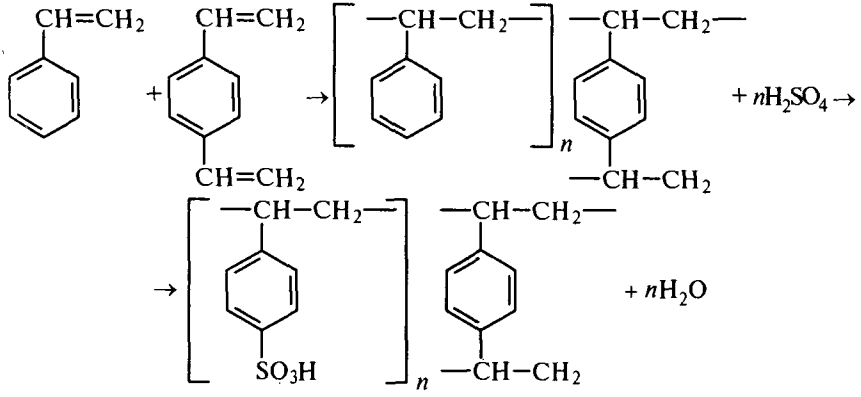
В зависимости от условий получения цирконилфосфатный ионообменник может иметь полимерную аморфную структуру или структуру кубической кристаллической решетки.

Данные ионообменники обладают высокой избирательностью по отношению к ряду ионов, таких как уранил-ионы UO_2^{2+} и позволяют отделить его от продуктов деления урана (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce, Pu^{4+} и т. д.)

В практике ионного обмена применяют сульфоугли. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катионообменники сульфированием их дымящей серной кислотой при повышенной температуре.

После получения синтетических ионообменных смол сфера применения неорганических ионообменников существенно сократилась. Ионообменные смолы являются высокополимерными соединениями, они не растворимы в воде и органических растворителях, устойчивы по отношению к кислотам и щелочам, механически прочны, окрашены в различные цвета. Каркас ионообменных смол состоит из высокомолекулярной пространственной сетки цепей.

Существуют ионообменные смолы поликонденсационного и полимеризационного типов. Среди катионообменников полимеризационного типа широкое применение нашли сополимеры стирола и дивинилбензола, которые синтезируют в присутствии серной кислоты при определенной температуре, получаемый продукт имеет трехмерную пространственную структуру:



Подобные сополимеры, содержащие кислотные ионогенные группы $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-PO_3H_2$ и др., являются катионообменными смолами. Анионообменные смолы имеют в своей структуре ионогенные группы основного характера, такие как $-N^+(CH_3)_3$, $=NH$, $-NH_2$, $\equiv N$ и др.

Степень ионизации ионогенных групп зависит от их химической природы и свойств раствора. Так, катионообменники, содержащие группу $-SO_3H$ (остаток сильной кислоты), хорошо ионизируются и обладают способностью к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Это так называемые сильнокислотные катионообменники. Катионообменники с ионогенной группой —COOH (остаток слабой кислоты) в кислой среде ионизируются слабо и способны к реакции обмена только в нейтральной и щелочной средах. Это слабокислотные катионообменники. Аналогично по степени ионизации ионогенных групп различают слабоосновные и сильноосновные анионообменники.

Синтезированы бифункциональные смолы, содержащие сульфо ($-SO_3H$) и карбоксильные (—COOH) группы, сульфо и фенольные группы ($-C_6H_4OH$). Такие ионообменники используют как в сильнокислотных растворах, так и в щелочных.

В настоящее время получены ионообменные смолы, содержащие в своем составе сложные функциональные группы (хелатные иониты), характеризующиеся высокой селективностью по отношению к ионам определенных металлов.

Подготовка ионообменников к работе. Размер и форма зерен ионообменника — основные факторы, от которых зависит его емкость, скорость протекания раствора, эффективность разделения ионов, регенерация ионита. Поэтому перед использованием ионообменников их разделяют по фракциям путем просеивания через сито с определенными отверстиями. Для аналитических целей применяют ионообменники с размером зерен 0,2—0,5 мм.

Товарные ионообменники обычно содержат примеси металлов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ca^{2+} и других (включения, образующиеся при синтезе вследствие коррозии аппаратуры), а также низкомолекулярные и растворимые продукты, которые перед началом аналитических работ следует удалить с помощью кислот и щелочей, а также органическими растворителями.

После очистки ионообменник переводят в требуемую ионную форму, применяя для этого растворы соответствующих реагентов и воду, которая не содержит примесей. В качестве реагентов используют раствор HCl для перевода катионообменника в H-форму, раствор щелочи для перевода анионообменника в OH-форму, раствор хлоридов или других растворимых солей для получения соответствующих солевых форм (Na-форма, Cl-форма и т. д.). Ионообменник будет заряжен в ту или иную форму, если концентрации реагента на входе в колонку с ионообменником и в элюате равны.

Регенерацию ионообменников чаще всего проводят химическим методом, который заключается в обработке ионообменника реагентами, содержащими вытесняющий ион. Катионообменники регенерируют соляной кислотой, а также разбавленными растворами азотной и серной кислот:

стадия поглощения

$$2RH + CaCl_2 \Leftrightarrow R_2Ca + 2HCl$$

стадия регенерации

$$R_2Ca + 2HCl \Leftrightarrow 2RH + CaCl_2$$

Анионообменники можно регенерировать раствором гидроксида натрия. Скорость регенерации повышается в случае нагревания регенерирующего раствора.

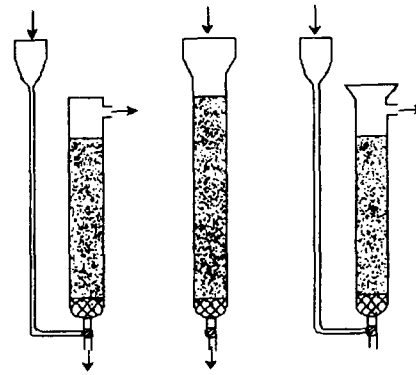


Рис. 5.19. Виды ионообменных колонок

Аппаратура. Для хроматографического разделения веществ в динамических условиях применяют колонки. Существует много типов хроматографических колонок, но наиболее часто в лабораторной практике используют типы колонок, показанных на рис. 5.19.

Ионообменные колонки представляют собой стеклянную трубку, в нижней части которой впаян стеклянный фильтр или вложен тампон из стеклянной ваты для поддержания слоя ионообменника. Если при анализе используются концентрированные растворы, то загруженный в колонку ионообменник может всплывать. Чтобы этого не происходило, вверху колонки над ионообменником помещают пробку из стеклянной ваты. Воздух не будет проникать в ионообменник, если входное отверстие колонки находится выше слоя ионообменника. Высота слоя ионообменника тем меньше, чем меньше диаметр колонки. Оптимальное отношение высоты колонки к диаметру колеблется от 10:1 до 20:1.

Ионообменные равновесия. В общем виде ионообменная реакция между однозарядными ионами и ионами с различными зарядами может быть представлена уравнениями:

$$R^-A^+ + B^+ \rightleftarrows R^-B^+ A^+$$

$$bR_a^- A^{a+} + aB^{b+} \rightleftarrows aR_b^- B^{b+} + bA^{a+}$$

Как было указано выше, ионный обмен — обратимый стехиометрический процесс, протекающий до установления динамического равновесия. Поэтому в соответствии с законом действия масс для ионообменных реакций можно записать термодинамические константы равновесия:

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{\overline{B}^+} \cdot a_{A^+}}{a_{\overline{A}^+} \cdot a_{B^+}} \qquad (5.46)$$

$$K^{\mathrm{T}}_{\mathrm{B/A}} = \frac{(a_{\bar{\mathrm{B}}^{b+}})^{a} \cdot (a_{\mathrm{A}^{a+}})^{b}}{(a_{\bar{\mathrm{A}}^{a+}})^{b} \cdot (a_{\mathrm{B}^{b+}})^{a}} \qquad (5.47)$$

где $a_{\bar{\mathrm{A}}^{+}}$, $a_{\bar{\mathrm{B}}^{+}}$, $a_{\bar{\mathrm{A}}^{a+}}$, $a_{\bar{\mathrm{B}}^{b+}}$ — активности ионов A^{+}, B^{+}, A^{a+}, B^{b+} в ионообменнике (черточкой отмечены ионы, находящиеся в фазе ионообменника); $a_{\mathrm{A}^{+}}$, $a_{\mathrm{B}^{+}}$, $a_{\mathrm{A}^{a+}}$, $a_{\mathrm{B}^{b+}}$ — активности A^{+}, B^{+}, A^{a+}, B^{b+} в растворе при равновесии: a, b — заряды ионов.

Если ввести коэффициенты активности, то выражение термодинамической константы равновесия будет таким:

$$K^{\mathrm{T}}_{\mathrm{B/A}} = \frac{[\bar{\mathrm{B}}^{+}] \cdot [\mathrm{A}^{+}]}{[\bar{\mathrm{A}}^{+}] \cdot [\mathrm{B}^{+}]} \cdot \frac{f_{\bar{\mathrm{B}}^{+}} \cdot f_{\mathrm{A}^{+}}}{f_{\bar{\mathrm{A}}^{+}} \cdot f_{\mathrm{B}^{+}}} \qquad (5.48)$$

где $[\bar{\mathrm{A}}^{+}]$, $[\bar{\mathrm{B}}^{+}]$, $[\mathrm{A}^{+}]$, $[\mathrm{B}^{+}]$ — аналитические концентрации индивидуальных компонентов; $f_{\mathrm{A}^{+}}$, $f_{\mathrm{B}^{+}}$ — коэффициенты активности.

Для расчета термодинамической константы равновесия по уравнениям (5.46 и 5.47) активности ионов в растворе могут быть вычислены с учетом коэффициента активности по концентрации соответствующих солей, находящихся в системе. Активности ионов в фазе ионообменника определяют при помощи сложных математических расчетов.

В аналитической практике обычно вместо термодинамической константы равновесия ионного обмена используют концентрационную константу равновесия (т. е. не учитываются коэффициенты активности):

$$K_{\mathrm{B/A}} = \frac{[\bar{\mathrm{B}}^{+}] \cdot [\mathrm{A}^{+}]}{[\bar{\mathrm{A}}^{+}] \cdot [\mathrm{B}^{+}]} \qquad (5.49)$$

Эту константу равновесия часто называют коэффициентом селективности.

В случае, если обмениваются ионы разного заряда, то коэффициент селективности принимает вид:

$$K_{\mathrm{B/A}} = \frac{[\bar{\mathrm{B}}^{b+}]^{a} \cdot [\mathrm{A}^{a+}]^{b}}{[\bar{\mathrm{A}}^{a+}]^{b} \cdot [\mathrm{B}^{b+}]^{a}} \qquad (5.50)$$

Коэффициент селективности не является постоянной величиной и зависит от свойств раствора, общей его концентрации, ко-

личественных соотношений ионов A^+ и B^+, от температуры. Он характеризует сродство данного ионообменника к иону B^+ по сравнению с ионом A^+.

Если $K_{B/A} = 1$, то селективность ионообменника отсутствует, отклонение коэффициента селективности от единицы является мерой различия в сродстве противоионов в фазе раствора и ионита.

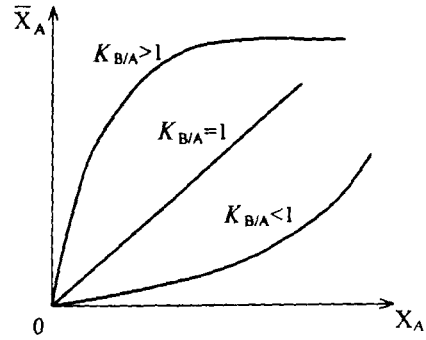


Рис. 5.20. Изотермы ионного обмена для систем с различными значениями констант равновесия

Коэффициент селективности рассчитывают по экспериментальным данным. Если обмениваются ионы одинакового заряда, то коэффициент селективности не зависит от единиц измерения концентрации иона в растворе и ионите. В случае обмена ионов с различными значениями зарядов, показатели в уравнении (5.50) будут различными, и, следовательно, коэффициент селективности будет зависеть от единиц измерения концентрации в обеих фазах. Обычно в практике ионного обмена концентрации растворов выражают через молярные или эквивалентные концентрации, а в фазе ионита — через молярные или эквивалентные доли.

Селективность ионообменника к тому или иному иону можно оценить с помощью изотерм обмена, которые показывают зависимость равновесной концентрации или эквивалентной доли иона в ионообменнике от концентрации или эквивалентной доли его в растворе при заданной температуре (рис. 5.20).

Если $K_{B/A} = 1$, изотерма линейна (изотерма Генри), при этом сродство ионита к разделяемым ионам одинаково. При $K_{B/A} > 1$ изотерма выпуклая (изотерма типа Ленгмюра, см. разд. 5.1.), она линейна при малых концентрациях иона в растворе, а при больших концентрациях количество сорбированного вещества стремится к постоянному значению.

Ионообменник селективен к тому или иному иону, если $1 < K_{B/A} < 1$.

Ионы, имеющие одинаковый заряд, сорбируются ионообменником тем лучше, чем больше радиус иона, так как ион большого радиуса менее гидратирован.

Из щелочных металлов хуже всех на сульфокатионообменниках сорбируется наиболее гидратированный ион лития. Его коэффициент селективности условно принят за единицу. Ион Cs^+ имеет большой коэффициент селективности ($K = 3{,}25$), он наиме-

нее гидратирован. Порядок селективности гидратированных ионов щелочных металлов на сульфокатионообменниках соответствует следующему ряду: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+$, т. е. с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается селективность иона к ионообменнику.

Для щелочноземельных металлов селективность возрастает в ряду: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. В случае ионов с разными зарядами сорбция их возрастает с увеличением заряда иона: $M^{4+} > M^{3+} > M^{2+} > M^+$. При разбавлении раствора увеличивается сорбция ионов с более высоким зарядом, что используется при групповом ионообменном разделении ионов.

Если катион M^{z+} образует с анионом L в растворе комплексы ML, ML_2, ..., ML_n, то поглощение комплексного иона будет оказывать влияние на ионообменное равновесие, так как образующиеся комплексы ML_n могут быть нейтральными, катионными и анионными. Процессы комплексообразования широко применяются для разделения ионов в ионообменной хроматографии.

На селективность ионного обмена оказывает влияние температура, которая влияет на вязкость раствора. Ионообменное равновесие зависит также от ионной силы раствора, что особенно резко выражено при небольших ее значениях. Чем меньше ионная сила раствора, тем лучше сорбируется исследуемый ион.

Определение физико-химических характеристик ионообменников. Матрица ионообменника гидрофобная. Введение ионогенных групп означает введение гидрофильных групп в гидрофобную матрицу. Так как матрица обладает определенной эластичностью, ионообменные смолы способны набухать, т. е. поглощать определенное количество растворителя. Свойство синтетических ионообменных смол набухать в основном определяется строением матрицы и, в первую очередь, количеством поперечных связей в ней. В случае сополимера дивинилбензола и стирола, чем больше содержание дивинилбензола в исходной смеси мономеров, тем больше количество поперечных связей в получаемом ионообменнике, тем меньше степень набухаемости ионита.

Существует ряд методов определения содержания воды в ионообменниках. Обычно применяют метод, основанный на высушивании навески воздушно-сухого ионообменника до постоянной массы при 105 °С (для катионообменников в Н-форме) и при 70—80 °С (для анионообменников в ОН-форме). Влажность ионообменника рассчитывают по уравнению:

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100\,(\%) \qquad (5.51)$$

где g_1 и g_2 навеска ионообменника до и после высушивания, соответственно, г.

В воздушно-сухих ионообменниках содержится 10—15% влаги.

Максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник, определяет его полную обменную емкость, которая совпадает с концентрацией ионогенных групп. Емкость выражается числом молей эквивалентов обмениваемого иона, приходящимся на 1 г сухого обменника (ммоль экв/г) или на 1 мл набухшего ионообменника (ммоль экв/мл) при значениях pH, соответствующих его полной ионизации. Катионообменные иониты имеют емкость 4—5 ммоль экв/г, анионообменные иониты — 3—4 ммоль экв/г. Определение емкости ионообменников проводят в статических или в динамических (в ионообменной колонке) условиях.

Статическим методом можно определить полную обменную емкость, которая определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионообменника. Она является постоянной величиной, соответствующей состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену ионогенных групп. Для катионообменников ее определяют по реакции

$$RH + NaOH \rightleftarrows RNa + H_2O$$

для анионообменников используют реакцию

$$ROH + HCl \rightleftarrows RCl + H_2O$$

Емкость ионообменников в динамических условиях определяют по выходным кривым (см. разд. 5.1.2). По ним находят полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) и динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ), которая показывает количество поглощенных ионов до момента появления их в элюате.

В заключение отметим, что ионообменная хроматография нашла широкое применение в аналитической химии и технологии: это разделение сложных смесей неорганических и органических веществ, удаление мешающих ионов при анализе, концентрирование микропримесей из разбавленных растворов, получение особо чистой воды (деионизированной), идентификация веществ, изучение их состава и строения. Метод прост в эксперименте и имеет большие возможности для решения различных аналитических задач. Но наряду с этим следует отметить как недостаток метода длительность ионообменных процессов, что, конечно, сдерживает широкое его внедрение в практику производства.

Ионная хроматография. Это вариант ионообменной хроматографии, включающий ионообменное разделение ионов и последующее определение в потоке разделяемых ионов. Ионная хроматография имеет следующие особенности: применение поверхностно-слойных сорбентов с небольшой емкостью (10^{-2}—10^{-1} ммоль экв/г), небольшой размер частиц сорбента (5—50 мкм), повышенное рабочее давление (2—5 МПа), внедрение малого объема про-

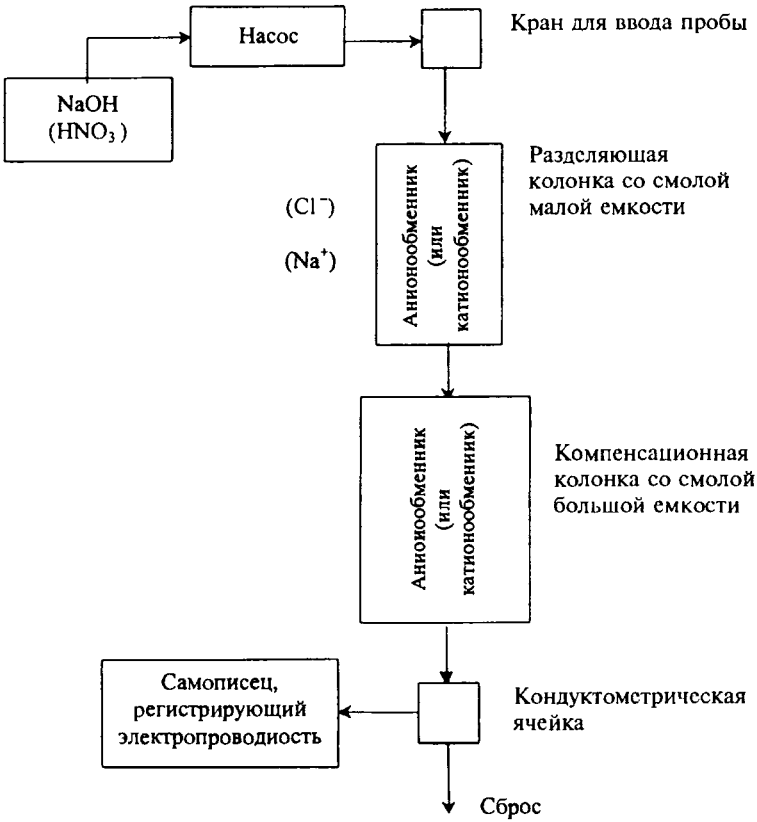


Рис. 5.21. Блок-схема ионного хроматографа

бы, сочетание с высокочувствительными детекторами с автоматической записью сигнала. Наибольшее распространение в ионной хроматографии получили кондуктометрические детекторы.

В условиях ионной хроматографии детекторы регистрируют концентрацию ионов в элюате в присутствии элюента, который создает фоновый сигнал. Поэтому в самом детекторе должно быть устройство, компенсирующее фон. Таким устройством может быть либо электронная схема, либо вторая колонка, которая ослабляет электрическую проводимость элюента.

В ионной хроматографии используют два основных метода: одноколоночный и двуколоночный. В одноколоночной хроматографии применяют элюенты с низкой электрической проводимостью или разбавленные растворы щелочных гидроксидов и минеральных кислот. В двухколоночной хроматографии используют две колонки: разделительную и компенсационную (рис. 5.21)

Ионная хроматография широко применяется для анализа воды, продуктов технической переработки, в пищевой и фармацевтической промышленности, в клинической медицине, для аналитического контроля окружающей среды. Определяют главным образом неорганические и органические анионы, щелочные и щелочноземельные металлы.

Вопросы и задачи

1. Какие требования предъявляются к реакциям ионного обмена?

2. Напишите уравнение ионообменного равновесия. Что является термодинамической константой равновесия и коэффициентом селективности?

3. Какие типы ионообменников Вы знаете? В чем преимущество синтетических органических ионообменников перед неорганическими? Приведите пример синтеза органических ионообменников.

4. Что такое динамическая и статическая обменная емкость?

5. Для определения сорбционной способности ионов железа и титана в две склянки поместили по 0,5 г воздушно-сухого катионообменника КУ-2 в Н-форме и по 1,00 мл растворов сульфата титана и сульфата железа, содержащих по 1 мг Fe(Ti) и 49,00 мл 0,5 М раствора H_2SO_4. После установления равновесия количество непоглощенных ионов железа составило 0,004 мг, ионов титана — 0,025 мг. Определите коэффициент распределения и коэффициент разделения указанных элементов при данных условиях.

6. К 3,0 г катионита в Н-форме добавлено 100 мл 0,1525 М раствора гидроксида натрия. После установления равновесия концентрация гидроксидных ионов уменьшилась до 0,0255 М. Определите статическую обменную емкость катионообменника.

7. Навеску 2,0550 г образца, содержащего Na_2SO_4, растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвотную часть 10,00 мл пропустили через слой катионита в Н-форме. На титрование элюата пошло 10,25 мл 0,1550 М раствора гидроксида натрия. Рассчитайте процентное содержание сульфата натрия в образце.

Практические работы

Работа 1. *Определение CH_3COOH, CH_3COONa, $NaCl$ в их смеси*

Суть данной работы заключается в том, что анализируемый раствор пропускают через сильнокислотный катионообменник в Н-форме, в результате ионного обмена получается смесь кислот HCl и CH_3COOH, содекржание каждой кислоты определяют по-

тенциометрически, титруя элюат раствором щелочи. Содержание свободной уксусной кислоты CH_3COOH в исходной смеси определяют титрованием пробы исходного анализируемого раствора.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая 10 г катионообменника КУ-2.

Потенциометр со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Магнитная мешалка.

Стаканы вместимостью 150 и 200 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь CH_3COOH, CH_3COONa и NaCl с концентрацией 1,0—3,0 мг/мл каждого компонента.

Выполнение работы

Переведение катионообменника в Н-форму. Через колонку пропускают 200 мл 2 М раствора HCl (или H_2SO_4) со скоростью 1—2 капли/с. Затем катионообменник отмывают от кислоты 200—250 мл дистиллированной воды (скорость пропускания 2—3 капли/с). При этом периодически отбирают на часовое стекло несколько капель раствора, вытекающего из колонки, и проверяют pH среды с помощью индикатора метилового оранжевого. Промывание проводят до получения желтой окраски метилового оранжевого.

Необходимо следить за тем, чтобы над слоем катионообменника все время находилась жидкость. В случае появления в колонке пузырьков воздуха катионообменник взрыхляют стеклянной палочкой.

Проведение ионного обмена. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через колонку со скоростью 1 капля/с. Элюат собирают в стакан вместимостью 150 мл. Для полного вымывания выделившихся кислот (pH проверяют по метиловому оранжевому) через колонку пропускают 60—100 мл дистиллированной воды порциями по 10—15 мл, без потерь собирая элюат в тот же стакан.

Потенциометрическое титрование. В стакан с элюатом, содержащим растворы кислот, погружают электроды (индикаторный — стеклянный, электрод сравнения — хлоридсеребряный), бюретку заполняют стандартным раствором NaOH, включают магнитную

мешалку и приступают к титрованию. Результаты титрования записываются в таблицу.

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

Сначала титрант добавляют порциями по 0,5 мл и постоянно следят за изменением pH (или потенциала E) анализируемой смеси. Как только изменение pH (или E) станет заметно отличаться от предыдущих значений (наступает скачок титрования), титрант добавляют меньшими порциями, по 2—3 капли.

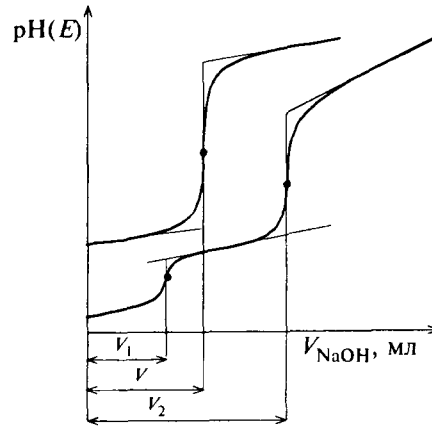


Рис. 5.22. Кривые потенциометрического титрования CH_3COONa и смеси HCl и CH_3COOH

После первого скачка новые одинаковые порции прибавляемого титранта будут вызывать почти одинаковые изменения pH (или потенциала) системы. На этом этапе титрант снова приливают порциями по 0,5 мл до тех пор, пока очередная порция раствора NaOH не вызовет резкого изменения pH (или потенциала) системы. Второй скачок титрования измеряют, приливая титрант порциями по 2—3 капли. После достижения второго скачка титрант добавляют по 0,5 мл до тех пор, пока не установится постоянное значение pH (или E).

Получают кривую потенциометрического титрования смеси кислот (рис. 5.22), на которой первый скачок соответствует нейтрализации HCl (V_1, мл NaOH), второй скачок — нейтрализации CH_3COOH (V_2, мл NaOH).

Для определения содержания исходной CH_3COOH из мерной колбы отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора, помещают в стакан вместимостью 150 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют раствором NaOH. По кривой потенциометрического титрования опредедяют объем раствора NaOH (V, мл), пошедший на титрование CH_3COOH.

Для более точного определения точки эквивалентности поступают следующим образом. Используя результаты титрования, строят график зависимости $\Delta pH/\Delta V$ (или $\Delta E/\Delta V$) от V_{NaOH}, на участке кривой по обе стороны от предполагаемой точки эквивалентности выбирают по 3—4 точки и координаты этих точек обрабатывают, как показано на рис. 5.23.

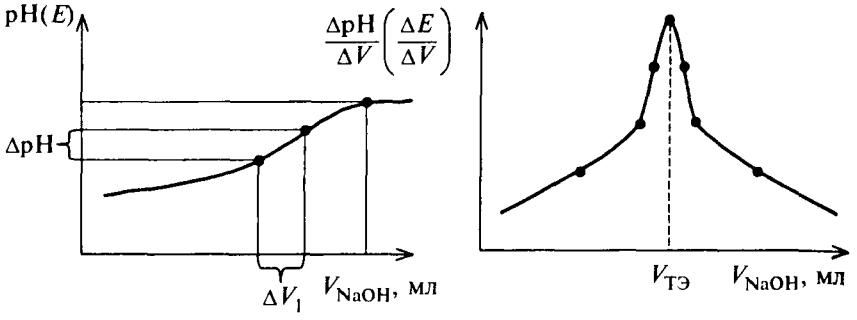


Рис. 5.23. К определению точки эквивалентности по зависимости $\Delta pH/\Delta V$ от объема NaOH

Содержание CH_3COOH, CH_3COONa и HCl (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{CH_3COOH} = \frac{C(f_{экв\ NaOH})V \cdot M(f_{экв CH_3COOH})}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

$$g_{CH_3COONa} = \frac{C(f_{экв\ NaOH})(V_2 - V_1 - V) \cdot M(f_{экв CH_3COONa})}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

$$g_{NaCl} = \frac{C(f_{экв\ NaOH})V_1 \cdot M(f_{экв\ NaCl})}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

где $V_к$ и $V_п$ — вместимость колбы и пипетки, соответственно.

Работа 2. *Определение Na_2HPO_4 и NaCl в их смеси*

Определение основано на проведении реакции ионного обмена на катионообменнике в Н-форме:

$$RH + NaCl \rightleftarrows RNa + HCl$$
$$2RH + Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2RNa + H_3PO_4$$

и последующем раздельном потенциометрическом титровании смеси выделившихся кислот HCl и H_3PO_4.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая 10 г катионообменника.

Потенциометр со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Магнитная мешалка.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь растворов Na_2HPO_4 (1,5—2,5 мг/мл) и NaCl (4,0—6,0 мг/мл).

Выполнение работы

Переведение катионообменника в Н-форму. См. работу 1.

Проведение ионного обмена. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через колонку с катионообменником со скоростью 1 капля/с. Затем промывают колонку 60—100 мл дистиллированной воды порциями по 10—15 мл, проверяя полноту вымывания кислот по индикатору метиловому оранжевому. Раствор, вытекающий из колонки с момента пропускания 10 мл анализируемого раствора до полного вымывания из нее смеси кислот (желтая окраска метилового оранжевого), собирают в стакан вместимостью 150 мл.

Потенциометрическое титрование. В стакан с элюатом, содержащим смесь HCl и H_3PO_4, опускают электроды (стеклянный — индикаторный, хлоридсеребряный — электрод сравнения), включают магнитную мешалку и приступают к титрованию. Титрование проводят дважды, пропуская через колонку каждый раз по 10 мл анализируемого раствора. Результаты титрования записывают в таблицу:

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

При проведении первого титрования стандартный раствор щелочи добавляют порциями по 0,5 мл. При повторном (более точном) титровании в области скачков титрования раствор NaOH добавляют меньшими порциями — по 0,1 мл (2—3 капли).

По результатом титрования строят график $pH = f(V_{NaOH})$. Получают кривую потенциометрического титрования, на которой первый скачок (V_1, мл NaOH) соответствует нейтрализации суммарного количества HCl и первой ступени нейтрализации H_3PO_4, второй скачок (V_2, мл NaOH) соответствует нейтрализации фосфорной кислоты по второй ступени ионизации.

Содержание солей NaCl и Na_2PO_4 (в г) в анализируемом растворе рассчитывают по формулам:

$$g_{NaCl} = \frac{C(f_{экв\ NaOH}) \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M(f_{экв\ NaCl})}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

$$g_{Na_2HPO_4} = \frac{C(f_{экв\ NaOH}) \cdot 2(V_1 - V_2) \cdot M(f_{экв\ Na_2HPO_4})}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

где $V_к$ и $V_п$ — вместимость колбы и пипетки, соответственно.

Работа 3. *Определение Na_2SO_4 и NaCl в их смеси*

Анализ смеси Na_2SO_4 и NaCl проводят по следующей схеме. Содержание NaCl определяют путем прямого потенциометрического измерения концентрации хлорид-ионов с помощью ионоселективного электрода. Затем методом ионного обмена (катионообменник КУ-2) в сочетании с потенциометрическим титрованием в элюате определяют суммарное количество NaCl и H_2SO_4, эквивалентное содержанию NaCl и Na_2SO_4. Содержание Na_2SO_4 находят по разности результатов суммарного определения компонентов и отдельно NaCl.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая катионообменник КУ-2.

Потенциометр.

Хлорид-селективный электрод.

Стеклянный индикаторный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Магнитная мешалка.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Мерные колбы вместимостью 100 мл.

Стаканы вместимостью 50, 200 и 300 мл.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Стандартный раствор NaCl, 0,1 М.

Анализируемый раствор: смесь солей, содержащая 7,00 мг/мл $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и 3,0 мг/мл NaCl.

Выполнение работы

Переведение катионита в Н-форму. См. работу 1.

Построение калибровочного графика и определение NaCl. Методом последовательного разбавления 0,1 М стандартного раствора NaCl готовят серию растворов в интервале концентраций 10^{-2}—10^{-5} М. Регистрируют зависимость эдс элемента, составленного из хлорид-селективного электрода и электрода сравнения, от концентрации хлорид-ионов и строят график зависимости $E = f(-\lg C_{NaCl})$.

Методом прямой потенциометрии определяют содержание NaCl в анализируемом растворе, пользуясь калибровочным графиком. Подробная методика определения хлорид-ионов дана в разд. 4.3. (Работа 7).

Проведение ионного обмена и потенциометрического титрования. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через колонку с катионообменником в Н-фор-

ме со скоростью 1 капля/с. Вытекающий из колонки элюат собирают в стакан вместимостью 300 мл. Для вымывания выделившихся кислот через колонку пропускают 100—150 мл дистиллированной воды, тщательно собирая элюат в тот же стакан. Полноту вымывания кислот проверяют по индикатору метиловому оранжевому.

В стакан с элюатом опускают стеклянный и хлоридсеребряный электроды, включают магнитную мешалку и проводят потенциометрическое титрование стандартным раствором NaOH. Строят кривую потенциометрического титрования и по ней определяют объем титранта (V, мл NaOH), израсходованного на титрование суммарного количества NaCl и H_2SO_4.

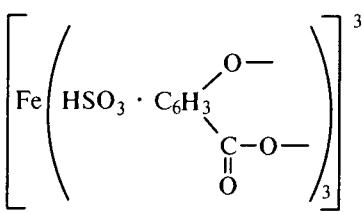
Содержание Na_2SO_4 (в г) рассчитывают по формуле:

$$g_{Na_2SO_4} = \left[\frac{C(f_{экв\ NaOH}) \cdot V_{NaOH}}{1000} - \frac{g_{NaCl}}{M(f_{экв\ NaCl})}\right] \cdot M(f_{экв\ Na_2SO_4}) \cdot \frac{V_к}{V_п}$$

Работа 4. *Определение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в их смеси*

Вариант 1

Разделение катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов образовывать в аммиачной среде в присутствии сульфосалициловой кислоты комплексные ионы противоположного знака — анионы трисульфосалицилата железа и катионы аммиаката меди:



$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

При протекании через колонку с катионообменником в NH_4-форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионооообменником:

$$2RNH_4 + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows R_2[Cu(NH_3)_4] + 2NH_4^+$$

Применять ионообменник в Н-форме нельзя, так как в процессе ионного обмена создается кислая среда, в которой комплекс железа с сульфосалициловой кислотой разрушается, и ионы Fe^{3+} будут сорбироваться вместе с ионами Cu^{2+}.

Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 М раствором HCl:

$$R_2[Cu(NH_3)_4] + 6HCl \rightleftarrows 2RH + CuCl_2 + 4NH_4Cl$$

Содержание ионов Fe^{3+} определяют фотометрическим методом, основанным на образовании в щелочной среде при pH = 8—11 комплексных анионов трисульфосалицилата Fe^{3+} желтого цвета ($\lambda_{макс}$ = 416 нм).

Для количественного определения ионов Cu^{2+} измеряют интенсивность окраски растворов аммиаката меди ($\lambda_{макс}$ = 620 нм).

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая 10 г катионообменника КУ-2 в Н-форме.

Фотоэлектроколориметр.

Пипетки вместимостью 25 мл.

Мерные колбы вместимостью 50 и 250 мл.

Мерные цилиндры вместимостью 10, 25 и 100 мл.

Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.

Раствор HCl, 2 М.

Раствор аммиака концентрированный, 5 и 10%-ный.

Раствор сульфосалициловой кислоты, 10%-ный.

Раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, содержащий Cu^{2+} 2 мг/мл.

Раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, содержащий Fe^{3+} 0,1 мг/мл.

Анализируемый раствор: смесь солей железа (0,1 мг/мл Fe^{3+}) и меди (0,3 мг/мл Cu^{2+})

Выполнение работы

Переведение катионообменника в NH-форму. Через катионообменник в Н-форме пропускают 100 мл 5%-ного раствора аммиака. Жидкость в колонке спускают до верхнего слоя катионообменника.

Разделение смеси катионов. В стакан вместимостью 100 мл, содержащий анализируемый раствор смеси ионов Fe^{3+} и Cu^{2+}, добавляют 30 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через колонку с катионообменником в NH_4-форме со скоростью 1—2 капли/с.

Для полного вымывания ионов Fe^{3+} через колонку порциями по 10—15 мл пропускают около 200 мл элюента (смесь 20 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл концентрированного раствора аммиака и 160 мл дистиллированной воды). Стакан, в котором находился анализируемый раствор, дважды ополаскивают элюентом и выливают его в колонку. Вытекающий из колонки элюат с момента внесения в нее анализируемой смеси собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл до метки и тщательно перемешивают (раствор 1). После извлечения анионов трисульфосалицилата железа катионообменник промывают 100 мл дистиллированной воды.

Для извлечения Cu^{2+} через колонку пропускают около 250 мл 2 М раствора HCl (или H_2SO_4) порциями по 10—15 мл. Раствор,

вытекающий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл до метки и перемешивают (раствор 2). Катионообменник в ходе извлечения ионов Cu^{2+} переходит в Н-форму и после отмывания от кислоты может быть снова использован для работы.

Определение железа. Предварительно строят градуировочный график. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг ионов Fe^{3+} (отбирают соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл раствора соли железа, содержащего Fe^{3+} 0,1 мг/мл), в каждую колбу добавляют 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10%-ного раствора аммиака, разбавляют объем раствора в каждой колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda = 400$ нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 30$ мм. При этом в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A = f(C_{Fe^{3+}})$.

Для определения ионов Fe^{3+} в анализируемом растворе из мерной колбы, содержащей раствор трисульфосалицилата железа (раствор 1), отбирают пипеткой 25 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных при построении градуировочного графика ($\lambda = 400$ нм, $l = 30$ мм). Пользуясь графиком зависимости $A = f(C_{Fe^{3+}})$, по измеренной оптической плотности находят содержание ионов в анализируемой смеси.

Определение меди. Предварительно строят градуировочный график. Для этого в мерных колбах вместимостью 50 мл готовят пять растворов, содержащих 4, 6, 8, 10 и 12 мг ионов Cu^{2+} (отбирают соответственно 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора, содержащего Cu^{2+} 2 мг/мл), приливают по 15 мл концентрированного раствора аммиака, доводят объем раствора в каждой колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda = 610$—620 нм), в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода. Строят график зависимости $A = f(C_{Cu^{2+}})$.

Для определения содержания меди из мерной колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой 25 мл раствора 2 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 15 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных выше. Пользуясь графиком зависимости $A = f(C_{Cu^{2+}})$, находят содержание ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе.

Вариант 2

Строят выходную кривую, показывающую зависимость концентрации ионов Cu^{2+} в отдельных фракциях элюата от объема раствора кислоты HCl, пропущенного через колонку. Для оценки эффективности ионообменного разделения рассчитывают число теоретических тарелок N и ВЭТТ.

Выполнение работы

Поглощенные катионообменником в NH_4-форме ионы Cu^{2+} извлекают 2 М раствором HCl, пропуская кислоту через колонку порциями по 10—15 мл. Собирают пять фракций элюата в мерные колбы вместимостью 50 мл до метки и тщательно перемешивают. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают из 1 и 2 фракций по 10 мл исследуемого раствора, а из мерных колб, содержащих 3, 4 и 5 фракций, — по 25 мл раствора. Добавляют в мерные колбы по 15 мл концентрированного раствора аммиака, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают. Фотометрически определяют содержание ионов Cu^{2+} в каждой фракции, пользуясь градуировочным графиком (см. вариант 1). Строят выходную кривую и рассчитывают N и ВЭТТ.

Работа 5. *Определение ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} в их смеси*

Разделение ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} методом ионообменной хроматографии основано на различии в сорбции этих ионов катионообменником КУ-2. При последующем пропускании через колонку 1 М раствора HCl ионы Zr^{4+} остаются на катионообменнике, а ионы Ti^{4+} полностью вымываются из колонки. Ионы Zr^{4+} десорбируются из колонки 4 М раствором HCl. Содержание выделенных ионов определяют фотометрическим методом: ионы Ti^{4+} образуют хелаты с хромотроповой кислотой красного цвета ($\lambda_{макс}$ = 470 нм), ионы Zr^{4+} образуют комплексы с арсеназо 1 синего цвета ($\lambda_{макс}$ = 580 нм).

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 100 мм, диаметром 15 мм, содержащая катионообменник КУ-2 в Н-форме.

Фотоэлектроколориметр.

Пипетки вместимостью 5 мл.

Мерные колбы вместимостью 100 и 25 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

Стакан вместимостью 50 мл.

Раствор HCl, 1 и 4 М.

Раствор аммиака, концентрированный.

Раствор хромотроповой кислоты, 2,5%-ный.

Раствор желатины, 0,5%-ный.

Раствор арсеназо 1, 0,02%-ный.

Стандартный раствор хлорида циркония в 1 М HCl, содержащий Zr^{4+} 0,01 мг/мл.

Стандартный раствор сульфата титана в 0,5 М H_2SO_4, содержащий Ti^{4+} 0,01 мг/мл.

Анализируемый раствор: смесь растворов Ti^{4+} и Zr^{4+}, содержащих по 1 мг/мл каждого иона.

Выполнение работы

Разделение смеси катионов. Через колонку с катионообменником пропускают 50 мл 1 М раствора HCl со скоростью 1—2 капли/с, опускают слой кислоты до верхнего уровня слоя катионообменника и вносят анализируемый раствор (его готовят в стакане вместимостью 50 мл). При этом под кран колонки подставляют мерную колбу вместимостью 100 мл. Колонку промывают 100 мл 1 М раствора HCl со скоростью 1 капля/с, собирая элюат в мерную колбу вместимостью 100 мл до метки (элюат 1, содержит ионы Ti^{4+}). Ионы Zr^{4+} десорбируют 100 мл 4 М раствора HCl, собирая элюат до метки в колбу вместимостью 100 мл (элюат 2).

Определение титана. Предварительно строят градуировочный график. Готовят пять растворов, содержащих 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 мг Ti^{4+} в 25 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 25 мл вводят пипеткой 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора сульфата титана, разбавляют до 15 мл дистиллированной водой, затем в каждую мерную колбу добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до pH = 2—3, 1 мл 2,5%-ного раствора хромотроповой кислоты и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (λ = 470 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 10 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A = f(C_{Ti^{4+}})$.

Из мерной колбы вместимостью 100 мл, содержащей элюат 1, отбирают пипеткой 5 мл раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до слабокислой реакции (pH = 2—3), 1 мл 2,5%-ного раствора хромотроповой кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda_{макс}$ = 470 нм), в кювете с толщиной поглощающего слоя l = 10 мм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание ионов Ti^{4+} в анализируемом растворе.

Определение циркония. Предварительно строят градуировочный график. Готовят пять растворов, содержащих 0,01; 0,02; 0,03; 0,05 и 0,07 мг Zr^{4+}. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл вводят пипеткой 1, 2, 3, 5, 7 мл стандартного раствора хлорида

циркония, добавляют по 5 мл 0,5%-ного раствора желатины, 5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I, разбавляют раствор в каждой колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Для приготовления раствора сравнения используют 25 мл 4 М раствора HCl и все реактивы, указанные выше, за исключением реактива, содержащего определяемый элемент; раствор сравнения готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляя его до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром ($\lambda_{макс}$ = 580 нм), используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Строят график зависимости $A = f(C_{Zr^{4+}})$.

Для определения содержания ионов Zr^{4+} в анализируемой смеси из мерной колбы, содержащей элюат 2, отбирают 5 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Прибавляют 5 мл 0,5%-ного раствора желатины, 5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I и доливают до метки дистиллированную воду. Раствор сравнения содержит 25 мл 4 М раствора HCl и все предусмотренные методикой компоненты, за исключением определяемого элемента, добавленные в той же последовательности. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{макс}$ = 580 нм), l = 50 мм. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание циркония в исследуемом растворе.

Работа 6. *Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+}*

Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} из очень разбавленных растворов достигается за счет сорбции их на сильнокислотном катионообменнике КУ-2 в Н-форме:

$$2RH + Cu^{2+}(Mn^{2+}) \rightleftarrows R_2Cu(Mn) + 2H^+$$

При последующем промывании колонки малым объемом раствора серной кислоты ионы Cu^{2+} и Mn^{2+} десорбируются из катионообменника:

$$R_2Cu + H_2SO_4 \rightleftarrows 2RH + CuSO_4$$

В результате получают раствор (элюат) с повышенной концентрацией меди и марганца по сравнению с исходным раствором.

Содержание ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} в концентрате определяют фотометрическим методом. Определение марганца основано на измерении интенсивности окраски ионов MnO_4^- ($\lambda_{макс}$ = 525 нм), образующихся при окислении Mn^{2+} персульфатом аммония в присутствии ионов серебра, оказывающих каталитическое действие:

$$5K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 10KHSO_4 + 2H_2SO_4$$

Содержание меди определяют по интенсивности окраски раствора $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($\lambda_{макс}$ = 620 нм).

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая 10 г катионообменника КУ-2 в Н-форме.

Фотоэлектроколориметр.

Электрическая плитка.

Мерные колбы вместимостью 50, 100 и 250 мл.

Конические колбы вместимостью 50 мл.

Раствор $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, содержащий Mn^{2+} 0,02 мг/мл.

Раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, содержащий Cu^{2+} 2 мг/мл.

Раствор H_2SO_4, 1 М.

Раствор аммиака, концентрированный.

Персульфат калия $K_2S_2O_8$ сухая соль.

Реагент-катализатор: раствор, содержащий 40 мл дистиллированной воды, 7 г сульфата ртути(II), 40 мл концентрированной азотной кислоты, 20 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты, 0,004 г нитрата серебра.

Анализируемый раствор: раствор, содержащий Mn^{2+} 0,002 мг/мл и Cu^{2+} 0,06 мг/мл.

Выполнение работы

Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+}. Анализируемый раствор (1 л), содержащий микропримеси ионов Cu^{2+} и Mn^{2+}, наливают в делительную воронку и пропускают через колонку с катионообменником КУ-2 в Н-форме со скоростью 2 капли/с. Для десорбции ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} пропускают через колонку 250 мл 1 М раствора H_2SO_4. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, заполняя ее до метки, и тщательно перемешивают.

Определение марганца. Предварительно строят градуировочный график. Для этого в пять конических колб вместимостью 50 мл вносят 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфата марганца, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют по 2,5 мл реагента-катализатора и приблизительно по 0,5 г $K_2S_2O_8$. Смеси нагревают на закрытой электроплитке и кипятят не более 2 мин! Растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром ($\lambda_{макс}$ = 525 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 10 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A = f(C_{Mn^{2+}})$.

Из мерной колбы вместимостью 250 мл, содержащей раствор концентрата, отбирают в конические колбы аликвотные части

раствора — 25 или 10 мл. Вносят в колбы реагенты в тех же количествах и в той же последовательности, как указано для операции построения градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя $l = 10$ мм с зеленым светофильтром. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание марганца в анализируемом растворе.

Определение меди. Предварительно строят градуировочный график. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфата меди(II), приливают в каждую колбу 10 мл концентрированного раствора аммиака, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность A растворов на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{макс} = 620$ нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A = f(C_{Cu^{2+}})$.

В мерную колбу вместимостью 50 мл вводят 25 мл раствора концентрата, добавляют 10 мл концентрированного раствора аммиака, разбавляют дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете толщиной 10 мм. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в растворе концентрата.

Работа 7. Анализ смеси $CuSO_4$ и NaCl методом ионного обмена и потенциометрии

Ионообменный метод широко используется для определения общей концентрации солей в природных водах, особенно в аналитической практике геологии. Вода содержит, как правило, большое количество щелочных и щелочноземельных металлов, медь, железо, хлорид-, сульфат-ионы, а также следы нитрат-ионов.

Определение общей концентрации ионов в солевом растворе, а также количества каждого из присутствующих компонентов возможно путем сочетания двух методов: кислотно-основного титрования и обмена на катионообменнике в Н-форме катионов исследуемого раствора на ионы водорода.

В данной работе NaCl определяют методом прямого потенциометрического измерения концентрации хлорид-ионов с использованием ионоселективного электрода. Сульфат меди $CuSO_4$ определяют потенциометрическим титрованием кислот HCl и H_2SO_4, полученных при пропускании анализируемого раствора через катионит КУ-2 в Н-форме:

$$RH + NaCl \rightleftarrows RNa + HCl$$
$$2RH + CuSO_4 \rightleftarrows R_2Cu + H_2SO_4$$

При расчете концентрации сульфат-ионов по результату потенциометрического титрования учитывают ранее определенную концентрацию хлорид-ионов.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 15 мм, содержащая 10 г катионообменника КУ-2 в Н-форме.

Потенциометр рН-121.

Магнитная мешалка.

Хлорид-селективный электрод.

Стеклянный индикаторный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Пипетки вместимостью 10 мл.

Стаканы вместимостью 150 и 200 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Раствор NaCl, 0,1 М.

Раствор $CuSO_4$, содержащий Cu^{2+} мг/мл.

Раствор NaOH, 0,1 М.

Выполнение работы

Определение NaCl. Анализируемый раствор, находящийся в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Из стандартного 0,1 М раствора NaCl методом последовательного разбавления готовят серию растворов 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} М NaCl. Для приготовленных растворов снимают электродную функцию хлорид-селективного электрода. Методом прямой потенциометрии определяют содержание хлорид-ионов в анализируемом растворе.

Проведение ионного обмена и определение Na_2SO_4. Описание подготовки катионообменника и переведение его в Н-форму см. в работе 1.

Пипеткой отбирают пробу (10 мл) из анализируемого раствора и переносят ее на ионообменную колонку. Раствор пропускают через катионит со скоростью 1 капля/с. Вытекающий из колонки раствор собирают в стакан вместимостью 300 мл. Для вымывания выделившихся кислот, механически задерживающихся между зерен катионообменника, его промывают 100—150 мл дистиллированной воды. Полноту вымывания кислот проверяют по индикатору метиловому оранжевому. Промывание воды тщательно собирают в тот же стакан.

В стакан, содержащий промывные воды, опускают индикаторный электрод и электрод сравнения и проводят потенциометрическое титрование раствором 0,1 М NaOH. Содержание сульфата меда рассчитывают по формуле:

$$g_{CuSO_4} = \left[\frac{C(f_{экв\ NaOH}) \cdot V_{NaOH} \cdot 10}{1000} - \frac{g_{NaCl}}{M(f_{экв\ NaCl})}\right] \cdot M(f_{экв\ CuSO_4})$$

Работа 8. *Количественный анализ смеси солей с предварительным отделением мешающих ионов методом ионного обмена*

Определение в смеси растворимых в воде нитратов и фосфатов проводится, например, при анализе удобрений ($NaNO_3$ + K_2HPO_4 или KNO_3 + Na_3PO_4). Фосфат-ионы оказывают сильное мешающее влияние при определении нитрат-ионов ионометрически и при определении Na^+ и K^+ методом пламенной фотометрии. Поэтому вначале отделяют фосфат-ионы, сорбируя их на катионообменнике в Ca^{2+}-форме, при этом образуется труднорастворимый фосфат кальция, а K^+ и Na^+ количественно проходят в элюат.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка длиной 300 мм, диаметром 10 или 15 мм, содержащая катионообменник КУ-2 в Н-форме.

Нитрат-селективный электрод.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Иономер ЭВ-74.

Магнитная мешалка.

Пламенный фотометр.

Мерные колбы вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Стаканы вместимостью 50 мл и 100 мл.

Анализируемый раствор, содержащий KNO_3 (10^{-2} М) и Na_2HPO_4 (10^{-3} М).

Выполнение работы

Переведение катионообменника в Са-форму. В стакане вместимостью 100 мл готовят 2 М раствор $CaCl_2$ и через колонку пропускают 50 мл этого раствора со скоростью 1 капля/с. Затем катионообменник промывают 150 мл дистиллированной воды со скоростью 1 капля/с. Промывные воды отбрасывают.

При выполнении этой операции необходимо следить за тем, чтобы уровень жидкости в колонке совпадал с уровнем катионообменника, *не допускайте проскока жидкости ниже уровня смолы!*

Определение нитрат-ионов. Анализируемый раствор, находящийся в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и пропускают через колонку с катионообменником в Са-форме со скоростью 1 капля/с. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Колонку промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу.

По окончании работы колонку промывают 6 М раствором HCl (но не H_2SO_4). Элюат количественно анализируют ионометрически на присутствие NO_3^--иона и рассчитывают содержание нитрата калия в растворе.

Определение Na^+ (и K^+) в элюате. (См. работу 4 в разд. 3.1.11). Предварительно строят градуировочный график. Для этого в мерных колбах вместимостью 100 мл готовят пять стандартных растворов, содержащих 2, 5, 7, 10, 12 мкг/мл Na^+ из соли $NaNO_3$ с добавлением в каждый раствор 10 мл 10^{-2} М раствора KNO_3. Полученные растворы фотометрируют и строят градуировочный график.

Фотометрируют анализируемый раствор (элюат) в мерной колбе вместимостью 100 мл и определяют необходимость его разбавления. Разбавляют раствор и фотометрируют полученный разбавленный раствор. По градуировочному графику находят концентрацию ионов Na^+ и рассчитывают их содержание вначале в 100 мл раствора, а затем с учетом разбавления в элюате.

Для определения K^+ в мерных колбах вместимостью 100 мл готовят пять стандартных растворов из соли KNO_3, содержащих 2, 5, 7, 10, 12 мкг/мл K^+ с добавлением в каждую колбу 10 мл 10^{-2} М раствора $NaNO_3$. Все дальнейшие операции по измерению содержания K^+ проводят так же, как и при анализе Na^+.

Работа 9. *Разделение и количественное определение ионов F^- и Cl^- методами ионного обмена и ионометрии*

При анализе сверхчистых материалов, некоторых силикатных композиций требуется провести определение в смеси ионов F^- и Cl^-. Определить без разделения отдельные компоненты не удается из-за их взаимного мешающего влияния. В этом случае поступают следующим образом. Через колонку с анионитом в ОН-форме пропускают смесь NaCl и NaF, при этом ионы Cl^- и F^- сорбируются на анионите:

$$ROH + NaF(Cl^-) \rightleftarrows RF(Cl^-) + NaOH$$

Применяя градиентное элюирование, т. е. элюирование с помощью раствора КОН в разной концентрации, вначале вымывают из колонки ионы F^-, а затем Cl^--ионы. Концентрацию F^- и Cl^--ионов, а, следовательно, содержание солей в исходной смеси, определяют на ионометре с помощью ионоселективных электродов.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с анионитом АВ-17.
Иономер ЭВ-74.
Хлорид-селективный электрод.
Фторид-селективный электрод.
Хлоридсеребряный электрод сравнения.
Магнитная мешалка.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Стаканы вместимостью 100 мл.
Раствор КОН, 0,05 и 0,7 М.
Анализируемый раствор, содержащий NaCl и NaF (по 10^{-2} М).

Выполнение работы

Колонку с анионитом в ОН-форме промывают дистиллированной водой до pH = 6—7 (контролируют по универсальной индикаторной бумаге), промывные воды отбрасывают. Полученный раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора, переносят в верхнюю часть колонки и пропускают через колонку со скоростью 1 капля/с до тех пор, пока жидкость в верхней части колонки не достигнет уровня анионита. Закрывают кран и оставляют колонку на 30 мин.

Затем вымывают F^--ионы, пропуская через колонку 50 мл 0,05 М раствора КОН со скоростью 1 капля/с. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 50 мл.

Ионы Cl^- вымывают из колонки с такой же скоростью 0,7 М раствором КОН, собирая элюат в две мерные колбы вместимостью 50 мл. Затем промывают колонку 100 мл дистиллированной воды, промывные воды отбрасывают.

Количественное определение F^- и Cl^--ионов проводят ионометрически с F^- и Cl^--селективными электродами соответственно методом градуировочного графика.

Для определения анионов содержимое каждой мерной колбы переносят в стаканы и нейтрализуют до pH = 6—7 каждый раствор концентрированной NHO_3, вводя кислоту по каплям. С использованием соответствующего ионоселективного электрода для каждого раствора измеряют эдс на иономере и определяют концентрацию ионов F^- и Cl^- (X, моль).

Содержание NaCl и NaF в исходном растворе рассчитывают по формулам:

$$g_{NaCl} = \left(\frac{X_1 \cdot 58{,}5 \cdot 50}{1000} + \frac{X_2 \cdot 58{,}5 \cdot 50}{1000}\right) \cdot 10$$

$$g_{NaF} = \left(\frac{X_3 \cdot 42 \cdot 50}{1000}\right) \cdot 10$$

где X_1 и X_2 — концентрация Cl^--ионов в элюате соответственно в первой и во второй мерной колбе; X_3 — концентрация F^--ионов в элюате.

Работа 10. *Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионообменника КУ-2*

Определение емкости катионообменника в динамических условиях проводят путем построения и анализа выходных кривых. Суть метода заключается в том, что через слой катионообменника, находящегося в колонке, непрерывно пропускают раствор на-

сыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и ионитом. По мере пропускания раствора через сорбент образуется сорбционный слой, т. е. в верхней части колонки наступает полное насыщение сорбента, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, наступает "проскок" насыщающего иона в элюат (фильтрат). Пропускание раствора через катионообменник продолжают до тех пор, пока концентрация выходящего из колонки раствора не станет равной исходной концентрации. По полученным данным строят выходную кривую — зависимость $C/C_0 = f(V)$, где C — концентрация вещества в анализируемой пробе; C_0 — исходная концентрация вещества; V — объем элюата (фильтрата) или $C = f(V)$ (рис. 5.24).

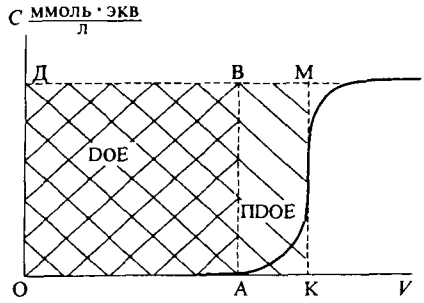


Рис. 5.24. Выходная кривая поглощения иона Cu^{2+} на катионите КУ-2 в Н-форме

Емкость ионообменника до проскока (ДОЕ) определяется количеством ионов, поглощенных в колонке при заданных условиях, до обнаружения их в элюате. На графике зависимости $C = f(V)$ это количество ионов равно площади ОАВД.

Величину ДОЕ находят делением количества поглощенных ионов (в ммоль экв/л) на массу (г) или объем (мл) загруженного ионита. Полная обменная емкость ионообменника в динамических условиях выражается в тех же единицах и соответствует насыщению ионогенных групп ионообменника в данных условиях. На графике зависимости $C = f(V)$ количество насыщенных ионогенных групп в катионообменнике соответствует площади ОКМД. Экспериментально кривые отклоняются от симметричной формы, поэтому площади ОАВД и ОКВД в большинстве случаев являются приближенной мерой ДОЕ и ПДОЕ колонки.

Приборы и реактивы

Ионообменная колонка диаметром 1,3 см.
Катионит КУ-2 в Н-форме.
Фотоколориметр.
Градуированные пробирки.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Раствор сульфата меди, содержащий Cu^{2+} 2 мг/мл.
Раствор аммиака, 10%-ный.
Раствор HCl, 2 М.

Выполнение работы

Навеску катионита КУ-2 в Н-форме (3 г) помещают в ионообменную колонку. Через катионит пропускают непрерывно раствор $CuSO_4$ со скоростью 1 мл/мин. Элюат собирают отдельными порциями в градуированные пробирки по 10 мл и количественно переносят анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл, затем вносят в нее 5 мл 10%-ного раствора аммиака и разбавляют до метки водой. Раствор тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность A при $\lambda = 620$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм. Количественное определение содержания меди описано в работе 2 в разд. 3.2.

Пропускание раствора сульфата меди через катионит КУ-2 прекращают тогда, когда концентрация меди в элюате станет равной его концентрации в исходном растворе.

Результаты анализа элюата записывают в таблицу.

№ колбы	V элюата, л	A	C, ммоль экв/л
1			
2			
...			

По данным опыта строят выходную кривую поглощения иона Cu^{2+} на катионите КУ-2 в Н-форме. На оси абсцисс откладывают объем пропущенного раствора (в л), а по оси ординат — концентрацию Cu^{2+} (в ммоль экв/л), содержащуюся в каждой порции элюата, и рассчитывают ПДОЕ и ДОЕ.

По окончании работы проводят регенерацию катионита КУ-2, для чего через колонку пропускают 100 мл 2 М раствора HCl и затем промывают колонку водой от избытка кислоты.

5.3.4. Гель-хроматография

Общая характеристика метода. Гель-хроматография, или *гель-проникающая*, или *эксклюзионная хроматография* является одним из вариантов жидкостной хроматографии, в котором растворенное хроматографируемое вещество распределяется между растворителем, окружающим гранулы сорбента (подвижная фаза), и растворителем, находящимся внутри пор гранул сорбента (неподвижная фаза). Ввиду того, что сорбенты, используемые в гель-хроматографии, имеют различные по размерам поры, то разделение в данном случае зависит от соотношения размеров молекул разделяемых веществ и размеров пор сорбента. Помимо размеров, которые можно в первом приближении принять пропорциональными молекулярным массам, существенную роль в гель-хроматографии играет форма молекул. Особенно большое значение

этот фактор имеет для растворов полимеров, в которых при одной и той же молекулярной массе молекулы могут принимать различную форму (сферическую или другую) в соответствии с их конформационной подвижностью и вследствие этого они по-разному ведут себя в колонке. Дальнейшие рассуждения справедливы для молекул, имеющих сферическую форму.

При прохождении через колонку компоненты смеси разделяются на фракции в соответствии с их молекулярными массами; первыми вымываются (элюируются) наиболее крупные молекулы, особенно такие, у которых размеры молекул превышают размеры пор сорбента, так как они не в состоянии проникнуть в поры и остаются только в окружающем сорбент слое растворителя (внешнем объеме). При промывании колонки растворителем скорость движения таких молекул максимальна. Молекулы меньшего размера будут проникать в поры полностью или частично (в зависимости от размера пор), и весь процесс разделения будет зависеть, кроме размера пор сорбента, от коэффициента диффузии разделяемых молекул. Согласно уравнению Эйнштейна коэффициент диффузии $D_н$ обратно пропорционален радиусу частицы r сорбента:

$$D_н = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \qquad (5.52)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; η — вязкость среды; N_A — число Авогадро.

Сорбенты. В зависимости от свойств хроматографируемых соединений в гель-хроматографии применяют гидрофильные или гидрофобные сорбенты с жесткой, полужесткой и мягкой матрицей. В качестве гидрофильных сорбентов используют мягкие декстрановые гели (сефадексы и молселекты), полиакриламидные гели (биогели), гидроксиалкилметакрилатные гели (сфероны), а также макропористые силикагели и макропористые стекла (жесткие сорбенты). В качестве гидрофобных сорбентов применяют некоторые типы сефадексов, полистирольные гели (стирогель, порагель), поливинилацетатные гели и также силикагель и макропористое стекло (порасил).

Основное требование к работе сорбентов в гель-хроматографии — исключить адсорбцию и ионный обмен разделяемых веществ, т. е. разделение должно проходить только за счет размеров молекул. Среди гидрофильных сорбентов наиболее применимыми являются декстрановые гели — сефадексы. На примере сефадекса ниже рассмотрены физико-химические основы удерживания в гель-хроматографии, которые справедливы для любых других сорбентов в данном хроматографическом методе. Для получения

сефадекса используется декстран — продукт превращения сахарозы в результате деятельности определенного вида бактерий:

$$n C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{бактерин}} \underset{\text{декстран}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Декстран — растворимый линейный полисахарид с молекулярной массой до 10 млн., очень гидрофилен вследствие высокого содержания гидроксильных групп. При частичном гидролизе в разбавленной кислоте декстран распадается на фракции, имеющие различную молекулярную массу. Используя реакцию декстрана с эпихлоргидрином, получают трехмерный, нерастворимый в воде гель, называемый сефадексом. Он выпускается в виде гранул. Степень набухания и размеры пор в фракции сефадекса зависят, главным образом, от степени сшивки линейного полимера декстрана и его молекулярной массы. Чем сильнее набухаемость в воде фракций сефадекса, тем больше размеры пор и тем большие по размеру молекулы можно разделять на данной фракции.

Сефадексы практически не оказывают химического действия на исследуемые вещества и не изменяют их природы. Они устойчивы к органическим растворителям, к разбавленным растворам кислот и щелочей в интервале pH от 2 до 10.

Растворитель в колонке, заполненной сорбентом, например гелем, состоит из неподвижной фазы (растворитель в порах геля) и подвижной фазы (растворитель между гранулами геля). Общий объем столбика геля (объем колонки) V_t складывается из внешнего объема (объема растворителя между гранулами, т. е. подвижной фазы) V_0, внутреннего объема (объема растворителя внутри гранул, т. е. неподвижной фазы) $V_н$ и объема сухого геля (объема матрицы) $V_м$:

$$V_t = V_0 + V_н + V_м \qquad (5.53)$$

Значение V_0 определяют, пропуская по колонке высокомолекулярное вещество, не способное проникать в гранулы геля, т. е. размер молекул которого больше размера пор геля. Объем растворителя, прошедшего через колонку от момента внесения высокомолекулярного вещества до момента появления максимума его концентрации в элюате на выходе колонки, точно соответствует внешнему объему V_0. Значение $V_н$ определяют по формуле:

$$V_н = aS/\rho \qquad (5.54)$$

где a — масса сухого геля, г; S — емкость геля по растворителю, г/г геля; ρ — плотность растворителя, г/см^3.

Основные характеристика сефадексов приведены в табл. 5.2.

Если размеры молекул вещества значительно меньше пор гранул геля и беспрепятственно проникают внутрь пор, то для таких

молекул коэффициент распределения $K_д = 1$. Молекулы вещества, по своим размерам занимающие промежуточное положение, могут проникать в поры ограниченно, т. е. для них доступны не все поры и, следовательно, не весь внутренний объем гранул. Для них справедливо соотношение: $0 < K_д < 1$. При разделении на данном геле коэффициент $K_д$ является константой вещества и зависит только от размеров и конформации молекул вещества.

Параметры элюирования. Удерживание веществ в гель-хроматографии (объем удерживания V_R) подчиняется общему уравнению хроматографии (см. разд. 5.1):

$$V_R = V_0 + K_д V_н$$

Отсюда коэффициент распределения $K_д$ равен:

$$K_д = \frac{V_R - V_0}{V_н} \qquad (5.55)$$

Из-за сложности определения объема растворителя внутри пор, т. е. величины $V_н$, вместо $K_д$ в гель-хроматографии иногда используют величину K_{av} — так называемую константу доступности. От $K_д$ она отличается тем, что вместо внутреннего объема $V_н$ для ее вычисления берут общий объем геля. Константу доступности вычисляют по формуле (данные для расчета берут из табл. 5.2):

$$K_{av} = \frac{V_R - V_0}{V_t - V_0} \qquad (5.56)$$

Различие между $K_д$ и K_{av} тем меньше, чем более пористым является сорбент. Значения $K_д$ и K_{av} изменяются от 0 до 1 только в отсутствие взаимодействия с фазой геля. Если эти константы превышают единицу, то, значит, на гель-фильтрацию накладыва-

Таблица 5.2. **Характеристики набухших в воде сефадексов (из расчета на 1 кг сухого геля)**

Фракция сефадекса	V_t, мл	V_0, мл	$V_н$, мл	Молекулярная масса фракции сефадекса
G-10	2	0,8	1	До 700
G-15	3	1,1	1,5	До 1500
G-25	5	2	2,5	100—5000
G-50	10	4	5	500—10000
G-75	13	5	7	1000—50000
G-100	17	6	10	1000—100000
G-150	24	8	15	1000—150000
G-200	30	9	20	1000—200000

ются другие процессы, в частности, адсорбция на поверхности геля и распределение между раствором и фазой геля в целом. Поэтому общее уравнение, описывающее процесс гель-хроматографии, имеет вид:

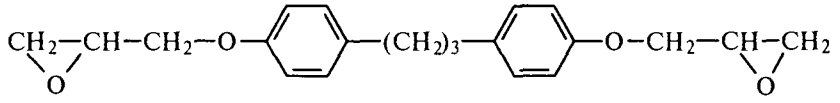
$$V_R = V_0 + K_1 V_н + K_2 S + K_3 V_м \qquad (5.57)$$

где S — поверхность гранул сорбента; $K_1 = K_д$; K_2 и K_3 соответственно коэффициенты адсорбации и распределения.

В этом уравнении второй член описывает проникновение вещества в поры, третий член $K_2 S$ — адсорбцию веществ на скелете сорбента (для слабонабухающих), четвертый член $K_3 V_м$ — распределение вещества между подвижной фазой и фазой геля в целом, что наблюдается только для малопересеченных сильнонабухающих гелей, для которых $V_н \gg V_м$. Для таких гелей принимают, что не существуют раздельно поры и матрица, а есть одна система, в которой и происходит распределение макромолекул.

Явления адсорбции и распределения в гелях разделить очень трудно, и обычно оба явления рассматривают вместе. Например, низкомолекулярные ароматические и гетероциклические соединения (фенол и пиридин) сильнее задерживаются в гранулах сефадекса, чем это можно ожидать только вследствие диффузии, т. е. $V_R > V_{R\,теор}$, что, вероятно, можно объяснить в некоторых случаях образованием водородных связей между ОН-группами сефадекса и молекулами разделяемых соединений. В отсутствие взаимодействия веществ с фазой геля $K_2 = 0$ и $K_3 = 0$ и общее уравнение приобретает первоначальный вид.

Элюенты. В гель-хроматографии элюенты (подвижная фаза) выбирают, главным образом, исходя из требований, чтобы они растворяли разделяемые вещества и обладали малой вязкостью. Для гидрофильных веществ при работе с мягкими гелями используются водные растворы с определенной ионной силой и pH. Для разделения полимеров, не растворимых в воде, применяют органические растворители такие, как тетрагидрофуран, диметилформамид, толуол и др. Кроме того, при выборе элюента следует учитывать, что подвижная фаза должна быть совместима с используемым сорбентом. Иногда замена одного растворителя другим приводит к достижению разделения вследствие взаимодействия растворителя и разделяемых веществ. Приведем такой пример. При производстве эпоксидной смолы ЭД-20



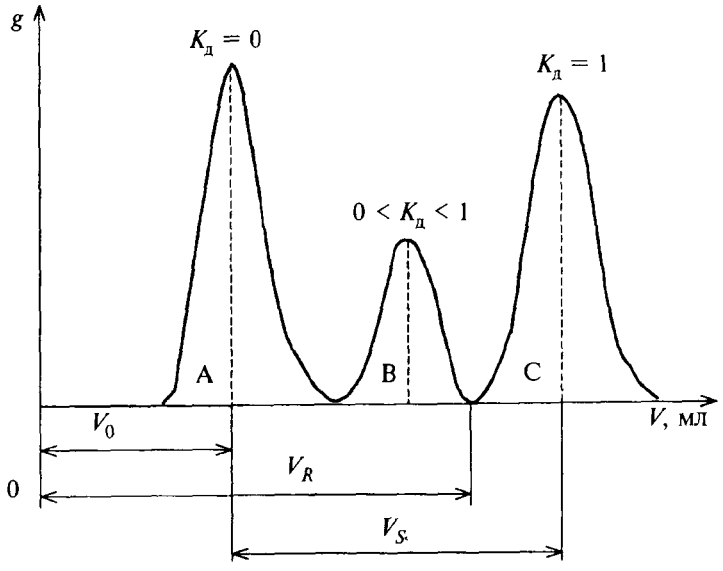


Рис. 5.25. Выходная кривая разделения на сефадексе голубого декстрана (А), арсеназо I (В), нитрофенола (С)

в качестве примеси образуется аналогичное соединение, но на одном конце которого вместо эпокси-группы находится гидроксильная группа

$$—O—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Оба соединения имеют одинаковую молекулярную массу (~400) и должны при хроматографировании иметь одинаковые V_R. Но при хроматографировании на гидрофобном геле стирогеле с подвижной фазой тетрагидрофураном оба соединения разделяются, т. е. выходят с разными V_R. Первым элюируется примесное соединение, которое за счет ОН-группы сольватируется растворителем, в результате чего молекула приобретает больший размер.

В разделении методом гель-хроматографии учавствует лишь незначительная часть объема колонки ($V_t - V_0$) (рис. 5.25), поэтому число компонентов, которое можно разделить, ограничено. И, как следствие, в гель-хроматографии применяют довольно длинные колонки, но в этом случае происходит размывание зон и увеличивается ВЭТТ. Особенно значительно размывание зоны в колонке при разделении высокомолекулярных веществ, так как на ВЭТТ влияет скорость диффузии вещества внутрь пор: чем больше молекулярная масса диффундирующего вещества, тем больше сопротивление массопередаче (меньше скорость диффу-

зии); при определенной молекулярной массе оно достигает максимума, а затем начинает уменьшаться и становится равным нулю, когда размеры молекул становятся больше размеров пор. Вследствие этих причин максимальное число разделяемых компонентов в гель-хроматографии в три раза меньше, чем на аналогичной колонке в газовой или жидкостной хроматографии при равном числе теоретических тарелок.

Для определения эффективности работы колонки рассчитывают число теоретических тарелок N (уравнение 5.18) и ВЭТТ (уравнение 5.22) по пику низкомолекулярного вещества, свободно проникающего во все поры сорбента. Степень разделения R находят по уравнению (5.29).

Аппаратура. Гель-хроматографию проводят в хроматографических колонках или на пластинках в тонком слое, так что аппаратура в гель-хроматографии практически не отличается от аппаратуры, используемой в других вариантах жидкостной хроматографии. Это может быть обычный колоночный вариант со сбором фракций ручным способом или с помощью коллектора, или любой жидкостной хроматограф, описанный в разд. 5.3, с соответствующими колонками.

Из детекторов наибольшее применение в высокоэффективной гель-хроматографии нашли проточный оптический детектор, дифференциальный рефрактометр для анализа полимеров, вискозиметрический детектор.

Тонкослойная гель-хроматография осуществляется на стеклянных пластинках, на которых тонким слоем нанесен гель образец на стартовую линию наносится в виде точки, и подвижная фаза движется вдоль слоя только нисходящим методом (см. разд. 5.35). За ходом хроматографирования наблюдают по движению окрашенного стандарта, который одновременно наносят на стартовую линию.

Возможности метода. Гель-хроматография широко применяется в биохимии, синтетической органической химии и химии полимеров. Основные направления применения гель-хроматографии следующие.

1. Групповое отделение высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных. В биохимии это разделение называется обессоливанием. Этот метод позволяет получить чистые белки, нуклеиновые кислоты с большой молекулярной массой, при этом низкомолекулярные соли, например NaCl, задерживаются в порах сорбента.

2. Разделение (фракционирование) компонентов смеси, различающихся по молекулярным массам, но не столь значительно, как для указанных в пункте 1. Например, на сефадексе G-150 достигается разделение ферментов селезенки с молекулярными массами 100000, 45000 и 24000. В связи с разработкой сорбентов особо высокой дисперсности гель-хроматографию все чаще при-

меняют для разделения низкомолекулярных соединений, например, триглицеридов высших жирных кислот ($M \approx 200$—500) в процессе физико-химических превращений олигомеров в полимеры ($M \approx 500$—1000).

3. Определение молекулярных масс белков, олигомеров, полимеров, углеводородов, основанное на линейной зависимости объемов выхода веществ от молекулярной массы:

$$V_R / V_0 = k \lg M \qquad (5.58)$$

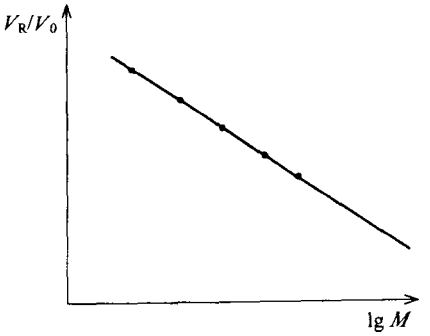


Рис. 5.26. Градуировочный график для определения молекулярных масс в гель-хроматографии

Каждый сорбент характеризуется своей градуировочной кривой, по которой находят молекулярные массы веществ (рис. 5.26).

В качестве калибровочных соединений (стандартов) используют вещества, близкие по своей природе к исследуемым веществам. Так как на данной колонке объем выхода вещества воспроизводится очень точно, то вначале через колонки пропускают стандартные вещества и определяют их объемы выхода, строят градуировочный график, а затем, зная V_R вещества с неизвестной молекулярной массой, находят ее по графику.

4. Тонкослойная гель-хроматография находит широкое применение для определения молекулярно-массового и композиционного распределения полимеров, в клинической диагностике как экспресс-метод для определения патологических белков в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, для проверки чистоты препаратов и т. д.

Вопросы и задачи

1. На чем основано разделение веществ в гель-проникающей хроматографии?

2. Что является подвижной и неподвижной фазами в гель-хроматографии?

3. Что представляет собой сорбент в гель-хроматографии, какую роль он играет?

4. Из чего складывается общий объем хроматографического слоя геля, используемого в качестве неподвижной фазы в гель-хроматографии?

5. Запишите выражение для коэффициента распределения в гель-хроматографии.

6. Приведите общее уравнение гель-проникающей хроматографии и поясните его смысл.

7. Укажите интервал значений коэффициента распределения в гель-хроматографии.

8. Назовите области применения гель-хроматографии.

9. Как определяют молекулярно-массовое распределение полимеров?

Практические работы

Работа 1. *Определение арсеназо 1, голубого декстрана и нитрофенола в их смеси*

Разделение красителя арсеназо 1 (молекулярная масса 592,3) и нитрофенола (молекулярная масса 139,1) на колонке с сефадексом G-25 происходит вследствие различия их молекулярных масс. Первым вымывается арсеназо 1, как имеющий большую молекулярную массу, а затем нитрофенол. Для определения внешнего объема колонки (величина V_0) в анализируемую смесь добавляют высокомолекулярный полисахарид—голубой декстран (молекулярная масса до 2 млн.) Это вещество вымывается из колонки во внешнем объеме.

Количественное определение голубого декстрана, арсеназо 1 и нитрофенола проводят фотометрически по их собственной окраске.

Вариант 1

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-25 длиной 45 см, диаметром 2,5 см.

Фотоэлектроколориметр.

Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.

Стаканы вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 1 мл.

Раствор NaOH, 20%-ный.

Анализируемый раствор: смесь растворов голубого декстрана, арсеназо 1 и нитрофенола, содержащие по 1 мг/мл, подкисленная двумя каплями 2 М CH_3COOH.

Выполнение работы

Хроматографирование анализируемой смеси. Воду в колонке опускают до уровня сефадекса. *Не допускайте проскока жидкости ниже уровня сефадекса!* Анализируемый раствор (около 2 мл) в один прием осторожно по стеклянной палочке вливают из бюкса в колонку, стараясь не взмутить верхний слой сефадекса. Одновременно под кран колонки подставляют мерный цилиндр и открывают кран. Бюкс дважды ополаскивают дистиллированной водой порциями около 0,5 мл (5—10 капель) и осторожно пере-

носят в колонку после впитывания анализируемого раствора в слой декстрана. Такая осторожность необходима для формирования четкой, неразмытой зоны. После этого объем вносимой воды в верхнюю часть колонки не имеет значения, и воду добавляют по мере ее протекания через колонку.

В пробирки вместимостью 5 мл начинают собирать первые окрашенные в голубой цвет капли голубого декстрана. Записывают объем элюата (объем воды в цилиндре). Всего отбирают пробы объемом по 5 мл в 22 пробирки.

Определение голубого декстрана и арсеназо 1. Содержимое пробирки (5 мл) переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм и измеряют оптическую плотность A на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda = 630$ нм) для голубого декстрана и с зеленым светофильтром ($\lambda = 540$ нм) для арсеназо 1. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

По градуировочным графикам находят содержание обоих компонентов в каждой пробирке (g_i, мг). Содержание голубого декстрана и арсеназо 1 по отдельности в исходной смеси определяют суммированием количеств этих веществ в пробирках $g = g_1 + g_2 + g_3 + ...$

Определение нитрофенола. К содержимому пробирки (5 мл) добавляют 1 мл 20%-ного раствора NaOH, закрывают пробирку пробкой и тщательно перемешивают. Затем щелочной раствор нитрофенола переносят в кювету с толщиной слоя 3 мм и измеряют его оптическую плотность A на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda = 380$ нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

По градуировочному графику находят содержание нитрофенола (в мг) в каждой пробирке, затем суммированием определяют общее содержание нитрофенола в анализируемом растворе.

По данным гель-хроматографии строят график зависимости $g = f(V)$ и рассчитывают коэффициент распределения $K_д$ по уравнению (5.55), число теоретических тарелок N и критерий разделения для арсеназо 1 и нитрофенола по формулам (5.18) и (5.22).

Вариант 2

В этом варианте работы предварительно проводится подбор сорбента — фракции сефадекса, обеспечивающего более полное разделение анализируемой смеси.

Выполнение работы

Подбор условий для количественного разделения голубого декстрана, арсеназо 1 и нитрофенола. Подбирают определенную фракцию сефадекса, пользуясь табл. 5.2, исходя из молекулярных масс разделяемых веществ и сефадексов. Очевидно, что наиболее пригодные сефадексы G-15, G-25 и G-50.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-15, длиной 44 см, диаметром 1,5 см.

Электроплитка.

Фотоэлектроколориметр.

Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.

Конические колбы вместимостью 100 мл.

Микробюретка вместимостью 5 мл.

Раствор NaCl, 0,05%-ный.

Раствор K_2MnO_4, 0,05 М.

Раствор H_2SO_4, 1 М.

Анализируемый раствор: смесь щавелевой кислоты (8 мг/мл) и голубого декстрана (2 мг/мл).

Выполнение работы

Жидкость в колонке опускают до уровня сефадекса. *Не допускайте проскока жидкости ниже уровня сефадекса!* Анализируемый раствор в один прием осторожно, по стеклянной палочке переливают из бюкса в верхнюю часть колонки, стараясь не взмутить верхний слой сефадекса. Одновременно под кран колонки подставляют мерный цилиндр и открывают кран. После впитывания раствора в верхний слой сефадекса вводят дважды по 0,5 мл (5—10 капель) промывной жидкости (0,05%-ный раствор NaCl), используя ее для ополаскивания бюкса. Такая осторожность необходима для формирования четкой, неразмытой зоны. Когда голубая зона продвинется по колонке на 1—2 см, верхнюю часть колонки полностью заполняют 0,05%-ным раствором хлорида натрия. В пробирки вместимостью 5 мл начинают собирать первые окрашенные в голубой цвет капли элюата. Записывают объем элюата.

После выхода голубого декстрана (практически это первые 5 мл элюата) продолжают собирать элюат фракциями по 2 мл. Собирают 12 фракций (по 2 мл), в которых определяют содержание щавелевой кислоты.

Содержание голубого декстрана в элюате определяют фотометрически по методике, приведенной в работе 1.

Для определения щавелевой кислоты элюат объемом 2 мл из градуированной пробирки переносят в коническую колбу, пробирку ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой и присоединяют промывные воды к элюату. Добавляют 2 мл раствора H_2SO_4, нагревают на плитке до появления слабых паров и медленно, по каплям, титруют 0,05 *М* раствором $KMnO_4$ из микробюретки до появления бледно-розовой окраски.

В тех же условиях проводят холостой опыт, титруя 2 мл элюата, взятого из цилиндра ($V^{хол}_{KMnO_4}$)

Далее проводят хроматографирование анализируемой смеси (ее образцы выдаются в бюксах) на трех отобранных сефадексах. В каждую колонку, заполненную соответственно сефадексом G-15, G-25, G-50, вносят смесь веществ из каждого бюкса. Фиксируют время начала эксперимента и проводят хроматографирование, как описано в варианте 1 работы.

Первые окрашенные в голубой цвет капли голубого декстрана начинают собирать в мерные пробирки емкостью 5 мл. Затем собирают окрашенный в красный цвет элюат с арсеназо 1. После этого собирают бесцветный элюат, содержащий нитрофенол, причем в каждую пробирку сразу после ее заполнения добавляют по 1 мл 20%-ного раствора NaOH. В присутствии нитрофенола раствор окрашивается в желтый цвет. Прекращают собирать элюат, когда в очередной пробирке прекратится образование желтого раствора. Отмечают время окончания эксперимента. Результаты записывают в таблицу:

Фракция сефадекса	G-15	G-25	G-50
Время эксперимента			
Число пробирок с голубым декстраном			
Число пробирок с арсеназо 1			
Число пробирок с нитрофенолом			
Четкость разделения зон (+, −)			

Анализируют полученные результаты. Делают вывод о пригодности использования фракций сефадекса для количественного разделения анализируемой смеси.

Разделение голубого декстрана, арсеназо 1 и нитрофенола с использованием выбранной фракции сефадекса и их количественное определение проводят согласно варианту 1.

Работа 2. *Определение голубого декстрана и щавелевой кислоты в их смеси*

Разделение голубого декстрана и щавелевой кислоты на колонке с сефадексом G-15 основано на различии их молекулярных масс. Голубой декстран — окрашенное в голубой цвет вещество типа полисахаридов с молекулярной массой более 2 млн. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ имеет молекулярную массу 126. Вначале во внешнем объеме из колонки вымывается голубой декстран, затем — щавелевая кислота.

Содержание голубого декстрана в элюате определяют фотометрически с красным светофильтром (λ = 630 нм).

Щавелевую кислоту определяют титрованием перманганатом калия в сернокислой среде при нагревании (70—80 °С):

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Результаты титрования записываются в таблицу:

№ фракции	Объем $KMnO_4$, мл	Содержание H_2SO_4, мг
2		
3		
4		
...		

Содержание щавелевой кислоты в каждой фракции (в мг) рассчитывают по формуле:

$$g = C(f_{\text{экв } KMnO_4})(V_{KMnO_4} - V^{\text{хол}}_{KMnO_4}) \cdot M(f_{\text{экв } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})$$

По данным гель-хроматографии строят график зависимости $g = f(V)$, рассчитывают $V_н$, зная массу сухого сефадекса в колонке, и, воспользовавшись данными табл. 5.2, рассчитывают число теоретических тарелок N, ВЭТТ и K_{av} для щавелевой кислоты по уравнениям (5.18, 5.22, 5.56).

Работа 3. *Определение гемоглобина и глицина в их смеси*

Разделение гемоглобина и глицина на колонке с сефадексом G-25 происходит вследствие различия их молекулярных масс. Гемоглобин — белок, окрашенный в красно-коричневый цвет, молекулярная масса около 63500. Глицин — аминокислота NH_2CH_2COOH с молекулярной массой 75. Вначале во внешнем объеме из колонки вымывается гемоглобин, а затем глицин.

Гемоглобин в элюате количественно определяют фотометрически по собственной его окраске (λ = 450 нм). Содержание глицина определяют также фотометрически после перевода его в окрашенный продукт. Для этого используют цветную реакцию глицина с нингидрином в присутствии хлорида кадмия.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-25.

Фотоэлектроколориметр.

Водяная баня.

Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.

Мерные цилиндры вместимостью 25 и 10 мл.

Конические колбы вместимостью 50 мл.

Пипетки вместимостью 1 и 5 мл.

Раствор NaCl, 0,05%-ный.

Гемоглобин, раствор в 0,5%-ном растворе хлорида натрия, с концентрацией 3 мг/мл.

Глицин, свежеприготовленный раствор с концентрацией 1 мг/мл.

Хлорид кадмия, насыщенный водный раствор.

Нингидрин, 2%-ный ацетоновый раствор.
Бутанол.

Выполнение работы

Жидкость в колонке опускают до уровня сефадекса. *Не допускайте проскока жидкости ниже уровня сефадекса!* Анализируемый раствор (около 2 мл) в один прием осторожно, по стенке, переливают из бюкса в верхнюю часть колонки, стараясь не взмутить верхний слой сефадекса. Одновременно под кран колонки подставляют мерный цилиндр и открывают кран. Бюкс ополаскивают 0,05%-ным раствором NaCl порциями около 0,5 мл (5—10 капель), промывные воды после впитывания раствора в слой сефадекса осторожно переносят в колонку. Операцию с промывными водами повторяют дважды после впитывания предыдущих порций. После этого промывной жидкостью наполняют целиком верхнюю часть колонки.

В пробирки вместимостью 5 мл начинают собирать первые окрашенные капли элюата. Записывают объем элюата. После выхода гемоглобина (первые три фракции по 5 мл) продолжают собирать элюат в пробирки. Глицин вымывается из колонки в 4—8 фракциях, в которых затем определяют его количественно.

Для количественного определения гемоглобина содержимое пробирки (5 мл) переносят в кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм и измеряют оптическую плотность A на фотоэлектроколориметре с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 450$ нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. По градуировочному графику находят содержание гемоглобина (в мг) в каждой пробирке (g_i) и суммированием определяют содержание гемоглобина в исходном растворе $g = g_1 + g_2 + g_3$.

В коническую колбу вместимостью 50 мл вносят 1 мл пробы из четвертой пробирки, во вторую коническую колбу — из пятой пробирки и т. д. В каждую коническую колбу добавляют 5 мл бутанола, 2 капли насыщенного раствора $CdCl_2$ и 1 мл ацетонового раствора нингидрина. Все растворы нагревают 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждают, переносят в мерные цилиндры вместимостью 10 мл и доводят объем бутанолом до 6 мл. Пипеткой отбирают 3 мл окрашенного слоя, переносят в кювету с толщиной слоя $l = 10$ мм, добавляют 0,5 мл бутанола для разрушения водной эмульсии и фотометрируют зеленым светофильтром ($\lambda = 515$ нм). В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме глицина.

По градуировочному графику находят содержание глицина (g_i, мг), содержание глицина в одной фракции равно $5g_i$. Содержание глицина в анализируемом растворе определяют суммированием ($g_4 + g_5 + ... + g_8$).

По данным гель-хроматографии строят график зависимости $g = f(V)$, рассчитывают V_0, коэффициент распределения $K_д$, константу доступности K_{av} и число теоретических тарелок N для глицина.

Работа 4. *Выбор условий разделения голубого декстрана, арсеназо I и п-нитрозодиметиланилина на сефадексе и их количественное определение*

Разделение голубого декстрана (M = 2,5 млн.), арсеназо 1 (M = 592) и *п*-нитрозодиметиланилина (M = 150) на колонке с сефадексом G-25 происходит за счет различия их молекулярных масс. Первым вымывается из колонки голубой декстран (во внешнем объеме), затем арсеназо 1 и далее *п*-нитрозодиметиланилин.

Работа проводится на полуавтоматической установке: проточная кювета в фотоэлектроколориметре КФК-2, соединенном с самописцем КСП-4, вычерчивающем хроматограмму разделяемых веществ.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-25 длиной 45 см, диаметром 2,5 см.

Фотоэлектроколориметр КФК-2 с самописцем.

Пипетка вместимостью 5 мл или 10 мл.

Анализируемый раствор 1: смесь 1 мл раствора голубого декстрана (2 мг), 0,5 мл раствора арсеназо 1 (0,25 мг) и 0,1 мл раствора *п*-нитрозодиметиланилина (0,1 мг).

Анализируемый раствор 2: раствор 1, подкисленный двумя каплями 2 М CH_3COOH.

Выполнение работы

Разделение смеси. Включают фотоэлектроколориметр и прогревают 20 мин. Колонку промывают дистиллированной водой, так чтобы проточная кювета полностью была заполнена водой и отсутствовали пузырьки воздуха (от пузырьков избавляются с помощью резиновой груши, для этого кювету отсоединяют от колонки и к шлангу кюветы присоединяют резиновую грушу, с помощью которой продувают кювету. Затем грушу отсоединяют и кювету присоединяют к колонке).

Проверяют правильность установки кюветы: подняв крышку кюветного отделения, следует убедиться, что кювета совмещена с окошком светофильтра, имеющем форму круга.

Устанавливают рабочую скорость движения пера самописца 240 или 720 мм/ч.

Опускают жидкость в колонке до уровня сефадекса (*не допускайте проскока жидкости ниже уровня сефадекса*). Анализируемый раствор из бюкса осторожно переносят пипеткой или по стеклян-

ной палочке в верхнюю часть колонки, не взмучивая верхний слой сефадекса. Открывают зажим и после впитывания раствора смеси в верхнюю часть сефадекса добавляют по 0,5—1 мл 2—3 раза промывную жидкость, каждый раз дожидаясь впитывания жидкости (необходимо сформировать четкую неразмытую зону). После этого весь объем над сефадексом заполняют водой и добавляют ее по мере необходимости.

Устанавливают для голубого декстрана светофильтр (λ = 590 нм) и чувствительность J = 1 (по черной шкале фотоэлектроколориметра) и регистрируют на хроматограмме.

После прохождения пика голубого декстрана переключают светофильтр и чувствительность на измерение арсеназо 1 (λ = 540 нм, J = 3 по черной шкале) и регистрируют пик арсеназо 1. Затем переключают светофильтр и чувствительность на измерение *п*-нитрозодиметиланилина (λ = 440 нм, J = 3 по черной шкале), совмещая нулевую линию с предыдущей, и регистрируют пик этого компонента.

Аналогичные операции проводят с использованием анализируемого раствора 2.

Делают вывод о лучшем разделении смесей в нейтральной или кислой среде.

Построение градуировочного графика и количественное определение одного из компонентов смеси. Через колонку пропускают разные количества раствора выбранного компонента (от 0,1 мг до 0,5 мг для арсеназо 1 или от 1 мг до 3 мг для голубого декстрана) и регистрируют пики при соответствующем светофильтре. Измеряют площади пиков S и строят зависимость $S = f(g)$.

На хроматограмме анализируемой смеси измеряют площадь пика определяемого вещества и находят его содержание по градуировочному графику.

5.3.5. Бумажная хроматография

Одним из вариантов жидкостной хроматографии, различающихся по форме неподвижной фазы и способу перемещения подвижной фазы, а также по технике исполнения и аппаратурному оформлению хроматографического процесса, является плоскостная хроматография. Плоскостная хроматография объединяет два родственных метода — бумажную и тонкослойную хроматографию, которые по своим аналитическим возможностям удачно дополняют колоночные хроматографические методы.

Общая характеристика метода. Создание метода бумажной хроматографии (в 1944 г.) значительно расширило возможности разделения, идентификации и количественного определения малых количеств веществ в различных областях химии и биохимии. В зависимости от того, какого типа применяют бумагу или чем ее пропитывают, механизм разделения может быть различным: рас-

пределительным, адсорбционным, ионообменным, осадочным или смешанным. Однако в большинстве случаев на практике используют метод, в котором реализуется распределительный механизм, когда разделение достигается за счет различного распределения вещества между двумя жидкими фазами — *вариант жидкость-жидкостной хроматографии*. Поэтому ниже бумажная хроматография будет рассмотрена в идеальном варианте распределительного механизма, когда неподвижная фаза, как правило, вода, удерживается твердым носителем — хроматографической бумагой, а подвижная фаза представляет собой органический растворитель (или смесь растворителей) с добавлением кислот и воды.

Анализ смеси веществ этим методом проводится по следующей схеме: на полоску бумаги различной формы на небольшом расстоянии от одного из ее концов наносят на линию старта в виде капли (или полоски) смеси разделяемых веществ. После высыхания капли край бумаги ниже линии старта погружают в подвижную фазу, налитую на дно хроматографической камеры, затем подвешивают вертикально полоску бумаги, плотно закрывают камеру и оставляют на некоторое время (восходящий вариант). Подвижная фаза под действием капиллярных сил поднимается по бумаге, вместе с ней перемещаются с различной скоростью анализируемые вещества. Когда фронт подвижной фазы приблизится к противоположному концу бумаги или пройдет заданное расстояние, лист вынимают и сушат.

Зоны разделяемых веществ в виде пятен, которые могут быть как видимыми, так и невидимыми, обнаруживают, отмечают положение и проводят определение (качественное и количественное) разделенных компонентов.

Хроматографическая бумага. Подвижная фаза. Хроматографическую бумагу изготавливают из высококачественного хлопка, т. е. из практически чистой α-целлюлозы (до 98%). Древесину в качестве исходного сырья не применяют, так как при длительной переработке ее и очистке получаются короткие и хаотично расположенные волокна бумаги. Хроматографическая же бумага должна представлять собой длинные, ориентированные в определенном направлении волокна. В этом случае нанесенная на бумагу жидкость перемещается по капиллярам, образуемым волокнами хроматографической бумаги. Наиболее четкое и воспроизводимое разделение достигается в том случае, когда направление движения подвижной фазы совпадает с направлением волокон бумаги.

α-Целлюлоза даже после сушки содержит в порах значительное количество связанной воды (гигроскопическая влага, до 25%), которая и служит неподвижной фазой. Физическая структура связанной воды в целлюлозе сильно отличается от структуры "свободной воды", которая иногда применяется в качестве подвижной фазы или входит в ее состав.

Хроматографическая бумага должна отвечать следующим требованиям:

1) быть химически чистой, для чего ее предварительно обрабатывают растворами минеральных кислот, щелочей или ацетоном и спиртами, которые вымывают различные органические и неорганические примеси;

2) быть химически и адсорбционно инертной по отношению к разделяемым веществам и подвижной фазе;

3) быть однородной по плотности и толщине; чем плотнее бумага, тем медленнее скорость движения зон по ней, но тем большее количество вещества можно разделить (сорбционная емкость бумаги выше);

4) иметь длинные и определенным образом ориентированные волокна.

Для разделения гидрофобных веществ применяют бумажную хроматографию в обращенно-фазном варианте (см. разд. 5.3.2). В этом случае неполярную неподвижную фазу получают пропитыванием неполярными органическими растворителями бумаги, импрегнированной нафталином, силиконовыми маслами, парафином, каучуком и т. п. Такую бумагу хранят в герметически закрытых сосудах. Гидрофобность бумаги определяют, смачивая ее водой: если бумага хорошо пропитана, то вода легко стекает, не смачивая ее. Неполярные же растворители хорошо задерживаются поверхностью импрегнированной бумаги. Подвижная фаза в обращенно-фазной бумажной хроматографии, например, смеси водных растворов кислот со спиртами — более полярная.

В нормально-фазной бумажной хроматографии неподвижной фазой является сорбированная вода, удерживаемая в порах бумаги. Иногда до начала работы бумагу дополнительно увлажняют, обрабатывая ее, например водяным паром, или, наоборот, высушивают в эксикаторе, или пропитывают водными растворами солей. В качестве подвижной фазы в этом случае применяют менее полярные растворители или их смеси.

Для проведения хроматографирования необходимо использовать взаимонасыщенные подвижные и неподвижные фазы, для чего подвижную фазу предварительно насыщают неподвижной при рабочей температуре, а камеру для хроматографирования насыщают парами подвижной фазы. В этом случае не будет осуществляться перенос неподвижной фазы и растворение ее в подвижную фазу. Таким образом, подвижная фаза всегда должна содержать воду, а в качестве второго необходимого компонента — минеральную или органическую кислоту. Кислоты препятствуют гидролизу солей, способствуют образованию комплексов разделяемых ионов металлов или солей органических соединений и т. д.

Критерием выбора подвижной фазы для бумажной хроматографии является растворимость в ней определяемого вещества и, следо-

вательно, их физическое или химическое взаимодействие. Чем выше растворимость, тем больше, как правило, подвижность данного соединения в растворителе и, следовательно, оно тем ближе будет перемещаться к фронту растворителя. Наоборот, чем меньше растворимость, тем ближе будет зона определяемого вещества к точке старта. Растворители, используемые в бумажной хроматографии, располагают в так называемый миксотропный ряд по гидрофильности и полярности в порядке уменьшения значений этих параметров:

Вода	*трет*-Бутиловый спирт	Хлороформ
Формамид	Метилэтилкетон	Бензол
Муравьиная кислота	Циклогексанон	Толуол
Ацетонитрил	*н*-Бутиловый спирт	Ксилол
Метиловый спирт	Этилацетат	Четыреххлористый углерод
Уксусная кислота	Фуран	Циклогексан
Этиловый спирт	Диэтиловый эфир	Гексан
Изопропиловый спирт	Метиленхлорид	Керосин
Ацетон		

Если вещество обладает очень высокими гидрофильными свойствами, то применяют растворители с большим содержанием воды, например, смесь уксусной кислоты, *н*-бутанола, воды в соотношении 1:4:5 (в *н*-бутаноле растворяется до 30% воды). Для хроматографирования среднегидрофильных веществ используют растворители средней полярности, например, этилацетат, хлороформ при насыщении их водой. Обычно смесь растворителей подбирают таким образом, чтобы вещество после хроматографирования находилось приблизительно в середине хроматограммы. Это соответствует примерно одинаковой растворимости вещества в обеих фазах. Но может оказаться, что зона данного вещества накладывается на зону другого вещества. В таком случае добавляют растворитель, близкий по полярности, но с разной разделяющей способностью.

Хроматографические параметры. Скорость перемещения по бумаге разделяемых веществ определяется соответствующими коэффициентами распределения $K_д$ (см. разд. 5.1.3). Чем меньше величина $K_д$, тем быстрее вещество передвигается по бумаге. Определить $K_д$ непосредственно из хроматографического эксперимента, т. е. найти концентрацию в подвижной и неподвижной фазах, довольно сложно. Поэтому в качестве основной характеристики удерживания вещества, показывающей положение его зоны на полоске хроматографической бумаги, используется фактор R_f (5.4), определяемый как отношение скорости (или расстояния) движения фронтов зоны и подвижной фазы (см. рис. 5.2):

$$R_f = l/L$$

где l — расстояние от линии старта до середины зоны хроматографируемого соединения, см; L — расстояние, пройденное подвижной фазой от стартовой линии до линии фронта.

Таким образом, величина R_f указывает на местоположение зоны вещества на хроматограмме. Если $R_f = 0{,}5$, значит зона расположена на середине пути подвижной фазы. Фактор R_f меняется от 0 (зона на старте) до значения, близкого к 1 (зона движется с фронтом подвижной фазы). Величина R_f не зависит от концентрации определяемого вещества (если не превышена емкость бумаги) и от присутствия других веществ, но зависит от ряда других факторов: от природы вещества (возможны пространственные затруднения, возникающие при взаимодействии с растворителем функциональной группы определяемого вещества); от природы подвижной и неподвижной фаз; от сорта бумаги и от температуры.

Значения R_f для многочисленных веществ при определенных условиях приведены в справочной литературе.

Разделение двух веществ возможно, если $R_{f_1} \neq R_{f_2}$ и $\Delta R_f \geqslant 0{,}1$. Критерий разделения R рассчитывается по формуле

$$R = \frac{2 \cdot \Delta l_{2,1}}{(y_1 + y_2)}$$

Коэффициент распределения связан с R_f соотношением:

$$K_{\text{д}} = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{н}}} \cdot \left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \qquad (5.59)$$

где $V_{\text{п}}/V_{\text{н}}$ — отношение объемов подвижной и водной фаз в полоске бумаги, которое находится экспериментально взвешиванием хроматографической полосы до и после эксперимента.

Для более строгого вычисления $K_{\text{д}}$ требуется измерить отношение площадей поперечного сечения подвижной $A_{\text{п}}$ и неподвижной $A_{\text{н}}$ фаз:

$$K_{\text{д}} = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{н}}} \cdot \left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \qquad (5.60)$$

Зависимость формы зоны (пятна) от вида изотермы распределения. Нанесенная на старт капля раствора образует круглое пятно (зону), которое при хроматографировании, перемещаясь по бумаге, размывается и увеличивается в размерах (согласно закону размывания зон, разд. 5.1.4), сохраняя либо круглую форму (в случае линейной изотермы распределения, когда размывание происходит без деформации), либо может образовывать "хвосты" (см. рис. 5.4) (в случае выпуклой и вогнутой изотерм, размывание фронта или тыла зоны сопровождается деформацией пятна). Образование "хвостов", которые могут тянуться через всю хроматограмму, приводит к наложению зон и, следовательно, к плохому разделению. Обычно это бывает, когда экспериментальные условия не соот-

ветствуют линейному отрезку изотермы. Искривление изотермы распределения наблюдается при увеличении пробы (превышена емкость бумаги или низкая растворимость вещества, при неудачном составе подвижной фазы), а также при диссоциации хроматографируемых веществ или, наоборот, за счет их ассоциации. Поэтому в случае образования асимметричных зон необходимо изменить условия хроматографирования: уменьшить концентрацию разделяемых веществ без изменения состава подвижной фазы; добавить к подвижной фазе более сильную кислоту (или, реже, гидроксиды), заменить подвижную фазу на более полярную.

Как правило, изотерма распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами линейна в бóльшем интервале концентраций, чем изотерма адсорбции. Исходя из этого, условия хроматографирования подбирают таким образом, чтобы получалось круглое пятно с резкими краями, что возможно лишь при линейной изотерме распределения. Такая форма зоны вещества дает более четкое разделение и удобна для последующего качественного и количественного анализа.

Эффективность разделения в бумажной хроматографии, как и в других видах хроматографии, определяется числом теоретических тарелок N (уравнение 5.21) и высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) (уравнение 5.23).

Типы хроматограмм. В зависимости от направления движения подвижной фазы различают несколько способов получения хроматограмм: восходящий и нисходящий, линейные способы, круговой, электрофоретический, двумерный и др.

В восходящем варианте разделения лист хроматографической бумаги опускают в подвижную фазу ниже линии старта и за счет капиллярных сил подвижная фаза перемещается вверх по вертикально закрепленному листу (рис. 5.27). Из-за действия силы тяжести растворитель, как правило, не поднимается выше 20—22 см. Поскольку длина пробега подвижной фазы в этом случае невелика, то восходящий вариант применяют для разделения веществ с большим различием величин R_f.

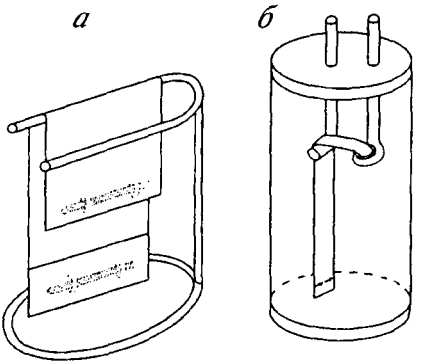


Рис. 5.27. Получение восходящей (*а*) и нисходящей (*б*) хроматограмм

В нисходящем варианте бумага верхним концом погружается в подвижную фазу (см. рис. 5.27) и подвижная фаза под действием силы тяжести и капиллярных сил движется сверху вниз. В этом случае длина пробега подвижной фазы не ограничена и можно

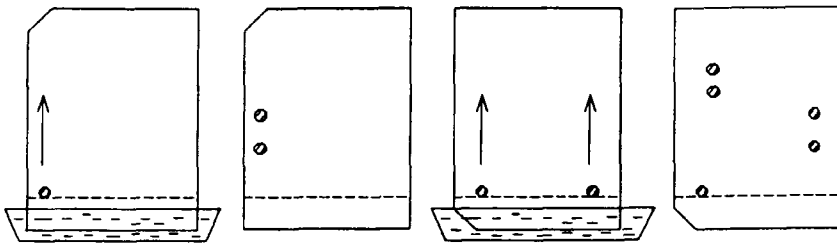


Рис. 5.28. Получение двумерной хроматограммы

разделять смеси веществ с близкими значениями R_f. Если подвижная фаза движется в одном направлении, то получают *одномерную хроматограмму.* На одномерной хроматограмме в одной подвижной фазе не всегда можно разделить сложную смесь веществ — тогда применяют *двумерный вариант* бумажной хроматографии. Для этого подвижную фазу пропускают в одном направлении, достигая группового разделения, т. е. получают зоны, состоящие из нескольких веществ, затем лист бумаги высушивают, поворачивают на 90° и погружают в другую подвижную фазу, где происходит разделение пятен, не полностью разделившихся в первом направлении движения (рис. 5.28).

Круговые хроматограммы получают при радиальном перемещении растворителя по плоскости листа бумажной хроматограммы, в центр которого сверху или снизу непрерывно подается подвижная фаза (по фитилю или из капельной воронки). Разделяемые вещества на круговой хроматограмме располагаются концентрическими полосами. Для круговой хроматограммы применимо следующее соотношение:

$$R_{f\,(\text{круг})} = \sqrt{R_{f\,(\text{лин})}} \qquad (5.61)$$

Электрофоретические хроматограммы получают при совмещении распределительной бумажной хроматографии и электрофореза, который позволяет разделять заряженные соединения. Этот метод повышает степень разделения близких по свойствам веществ.

Оборудование. Методика эксперимента. Применяемая в бумажной хроматографии аппаратура отличается своей простотой и доступностью, что выгодно отличает этот метод от колоночной хроматографии.

Хроматографирование проводят в хроматографической камере, в качестве которой можно применить любой сосуд с герметической крышкой, чтобы не происходило испарения растворителя, которое может привести к нежелательному изменению состава одной или обеих фаз. Таким сосудом может быть цилиндр, высо-

кий стакан, эксикатор, чашка Петри (для круговой хроматографии). Внутрь камеры вставляют держатель или подставку-стойку для полоски хроматографической бумаги и небольшую емкость для подвижной фазы.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию в объеме не более 5—10 мкл с помощью микропипетки, калиброванного капилляра или микрошприца. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу смеси веществ объемом более 1 мкл наносят в одну и ту же точку повторно в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно. Подсушивать пятно над нагревательными приборами надо осторожно, чтобы не удалить из пор хроматографической бумаги неподвижную фазу.

Во время хроматографирования ни в коем случае нельзя открывать крышку сосуда, чтобы не сместить равновесие между фазами.

После развития хроматограмм их сушат под тягой в специальном шкафу в токе теплого воздуха или под инфракрасной лампой. После высушивания приступают к обнаружению и идентификации пятен.

Качественный и количественный анализ. Если хроматографируемые вещества окрашены, то зоны их наблюдаются визуально. Если зоны бесцветны, то их обнаруживают на полоске бумаги следующими приемами.

Проявляют хроматограмму раствором-проявителем, который дает с определяемым веществом окрашенный продукт реакции. Проявитель наносят путем распыления с помощью пульверизатора. Очень часто хроматограмму помещают в пары иода (в закрытый сосуд), который вступает в реакцию с различными органическими веществами, окрашивая их в желтый, коричневый или чернильно-синий цвет. Используют также специфическую реакцию на алифатические амины и аминокислоты с нингидрином: после опрыскивания реагента и последующего нагревания бумаги на ней появляются окрашенные в малиново-красный цвет пятна. Для проявления неорганических ионов, например Fe^{3+} и Co^{2+}, на хроматограмму распыляют 10%-ный раствор роданида аммония в ацетоне, при этом зона железа окрашивается в красно- коричневый цвет, кобальта — в синий вследствие образования комплексных роданидных ионов этих элементов. Иногда реактив наносят на хроматограмму кисточкой, если требуется проявление на ограниченном участке бумаги.

Бесцветные вещества можно обнаружить при воздействии ультрафиолетовых лучей по возникновению их собственной флуоресценции или путем обработки их каким-либо реагентом, дающим специфическую флуоресцентную реакцию (флуоресцируют продукты реакции). Чтобы получить флуоресценцию, полоску бумаги помещают в ультрафиолетовый свет ртутной лампы

с определенными фильтрами и тут же обводят карандашом появившиеся пятна.

Органические и неорганические соединения, меченные радиоактивными изотопами, легко обнаружить на полоске бумаги, измеряя их радиоактивность. Метод радиоактивных индикаторов применяют и при хроматографировании нерадиоактивных веществ. В этом случае при нанесении на старт смеси веществ добавляют ничтожное количество радиоактивного изотопа разделяемого элемента. Например, при разделении Fe^{3+} и Co^{2+} в точку старта после нанесения пробы вводят $^{60}Co^{2+}$ и $^{59}Fe^{3+}$. Место на полоске, где регистрируется максимальное число импульсов после хроматографирования, соответствует середине зон Fe^{3+} и Co^{2+}.

Часто применяют метод авторадиографии. Он состоит в том, что к хроматограмме, содержащей радиоактивные изотопы, прикладывают рентгеновскую пленку, фотопленку или фотобумагу и получают отпечаток хроматограммы, на которой зоны определяемых веществ наблюдают в виде темных пятен.

Если не удается проявить пятно химическими реагентами, то его положение определяют путем обнаружения на контрольной полоске бумаги или рядом на этой же полоске искомого вещества-стандарта, которое хроматографируют в тех же условиях, что и анализируемую пробу. Данный метод применяют в количественном анализе.

Наконец, центр зоны вещества можно определить, если из литературных данных известна величина R_f разделяемых веществ, тогда требуется просто отмерить определенное расстояние от стартовой линии.

После обнаружения на бумажной хроматограмме зон разделяемых веществ обычно приступают к их идентификации. Как правило, исследователь знает примерно состав анализируемой смеси. В этом случае идентифицировать зоны, т. е. определить принадлежность их к определенным веществам, можно несколькими способами.

1. Зная проявляющий реагент и окраску продукта реакции, по характерному цвету пятна соотносят зону тому или другому определяемому веществу. Аналогично можно провести идентификацию по окраске флуоресцирующих пятен.

2. Сравнивают измеренные величины R_f с известными.

3. Проводят хроматографирование со "свидетелем". Для этого рядом с каплей определяемого вещества на линию старта наносят столько капель растворов индивидуальных веществ, сколько их содержится в анализируемой смеси. После хроматографирования и проявления сопоставляют положения пятен исследуемой смеси и "свидетелей" и делают вывод о присутствии или отсутствии их в анализируемом растворе (рис. 5.29).

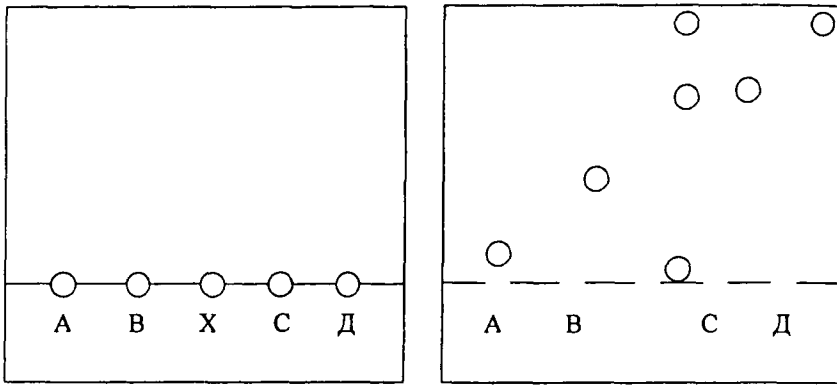


Рис. 5.29. Хроматографирование со "свидетелем" — А, В, С, Д

Количественный анализ. В бумажной хроматографии существует две группы способов количественного анализа: непосредственно на хроматограмме или после извлечения (элюирования) зоны с хроматограммы. Количественное определение вещества на хроматограмме проводят следующими методами.

Исходят из пропорциональности между количеством вещества и площадью пятна. В интервале микрограммовых количеств хроматографируемых веществ между площадью пятна и содержанием вещества в нем наблюдается линейная зависимость

$$S = a \lg g + b \text{ или } \sqrt{S} = a \lg g + b$$

где S — площадь пятна, мм; g — содержание вещества в пятне.

В этом случае на полоску бумаги наносят несколько капель, содержащих разные, но определенные концентрации вещества (метод градуировочного графика). После хроматографирования измеряют площадь пятен. Затем строят градуировочный график или методом наименьших квадратов получают числовое значение коэффициентов a и b. Измерив площадь пятна определяемого вещества, его содержание в пятне находят по графику или рассчитывают по уравнению.

Используют и такой метод: вырезают и взвешивают пятно на бумаге и аналогичный по площади чистый кусочек той же бумаги, по разности находят массу вещества.

Если зоны (пятна) на хроматограмме окрашены, содержание вещества определяют по интенсивности окраски. В этом случае сравнивают интенсивность окраски с полученной на бумаге шкалой пятен различной интенсивности (и, следовательно, различного содержания данного вещества). Сюда же можно отнести оп-

ределение содержания вещества по степени почернения фотопленки или фотобумаги в методе авторадиографии. Можно также измерить интенсивность окраски пятна на бумаге фотометрически на денситометре в отраженном или проходящем свете. Денситометр записывает пики, которые сравнивают с пиками стандартных проб.

Количественный анализ можно провести путем извлечения (элюирования) вещества с хроматограммы водой или другим растворителем с последующим измерением концентрации вещества в экстракте различными химическими, физико-химическими или физическими методами (титрование, фотометрия, потенциометрия, полярография и т. д.).

Возможности метода. Метод хроматографии на бумаге является одним из наиболее универсальных среди современных методов разделения многокомпонентных смесей неорганических и органических веществ. Вот лишь некоторые области применения метода: качественный и количественный анализ сложных смесей неорганических ионов (соответствующие методики разработаны для всех элементов периодической системы); разделение смесей микро- и субмикроколичеств близких по химическим свойствам элементов — редкоземельных элементов, актинидов, циркония и гафния, ниобия и тантала, селена и теллура, галогенов, металлов группы платины, а также разделение различных химических форм элементов. Бумажная хроматография широко применяется во всех основных разделах радиохимического анализа. Что касается разделения органических веществ, то в последнее время анализ все больше проводят методом тонкослойной хроматографии, хотя и сейчас бумажная хроматография используется для разделения органических веществ. Например, в изобутиловом спирте в щелочной среде разделяют Г- и Р-соли в виде азокрасителей после сочетания с азосоединениями, контролируют конец реакции нитрования толуола, применяя в качестве подвижной фазы четыреххлористый углерод.

Данный метод обладает такими достоинствами, как экспрессность, малая трудоемкость, простота аппаратурного оформления, возможность проведения анализа из микрограммовых количеств анализируемой смеси, простые способы обнаружения зон элементов на хроматограммах и возможность простой и быстрой оценки содержаний элементов в зонах хроматограмм. Благодаря этому он стал одним из широко применяемых аналитических методов в геохимических и геологических исследованиях (определение редких и рассеянных элементов в минералах, рудах, породах, природных водах, почвах, идентификация минералов, анализ метеоритов и др.).

Метод применяется также для контроля технологических процессов получения редких элементов, в частности, индивидуальных РЗЭ и благородных металлов.

Метод хроматографии на бумаге не только универсальный способ разделения смесей веществ в аналитических целях, но и наглядный и весьма тонкий метод исследования процессов комплексообразования и гидратации ионов в растворах.

Предел обнаружения методом бумажной хроматографии составляет 10^{-6} г. По отношению ко многим ионам металлов чувствительность еще больше: она достигает 10^{-8} г.

Вопросы и задачи

1. На чем основано разделение веществ на хроматографической бумаге по распределительному механизму?
2. Что является подвижной и неподвижной фазами в бумажной хроматографии?
3. Объясните причину отклонения изотерм распределения от линейности.
4. В каком случае возможно разделение двух веществ на хроматографической бумаге?
5. На чем основан качественный анализ в распределительной бумажной хроматографии?
6. Какие существуют методы количественных определений веществ в бумажной хроматографии?
7. В какой последовательности от линии старта располагаются элементы, значения коэффициентов распределения которых находятся в следующем соотношении $K_{д_1} > K_{д_2} > K_{д_3}$?

Практические работы

Работа 1. *Разделение смеси микроколичеств палладия (II) и родия (III) и количественное определение палладия (II)*

Элементы группы платины образуют многочисленные смешанные хлоридные, гидроксохлоридные и аквагидроксохлоридные комплексы, которые имеют различную устойчивость и которые по-разному мигрируют по бумаге. Гидроксо- и аквагидроксохлоридные комплексы дают диффузные, размытые зоны. Хлоридные же комплексы $[RhCl_6]^{3-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ мигрируют в виде четких компактных зон, а различие коэффициентов распределения их между подвижной и неподвижной фазами обеспечивает хорошее разделение палладия(II) и родия(III).

Палладий(II) после проявления хроматограммы элюируют из зоны растворителем и определяют его содержание в растворе фотометрически.

Приборы и реактивы

Хроматографическая камера-эксикатор диаметром 13 см, высотой 13 см.

Стеклянная подставка.

Хроматографическая бумага марки "С", полоска 20 × 5 см.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микропипетки вместимостью 0,2 и 1,0 мл.

Пульверизатор.

Фотоэлектроколориметр.

Микробюретка вместимостью 5 мл.

Стеклянные палочки-грузики.

Раствор солей родия и палладия, содержащий по 2 мг/мл каждого элемента.

Ацетатный буферный раствор.

Этанольный раствор *п*-нитрозодиметиланилина, 0,5%-ный.

Подвижная фаза: смесь метилэтилкетона и концентрированной HCl.

Проявитель: смесь 0,5%-ного этанольного раствора *п*-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора (2:1).

Анализируемый раствор: раствор солей родия и палладия 0,2 мл в стеклянном тигле.

Выполнение работы

Разделение смеси микроколичеств палладия(II) и родия(III). К содержимому тигля добавляют три капли концентрированной кислоты HCl и выпаривают на водяной бане до получения влажных солей (*не пересушивайте!*) Образовавшиеся комплексные хлориды металлов растворяют в 0,2 мл 2 М раствора HCl.

На полоске хроматографической бумаги на расстоянии 2,5 см от края по лицевой поверхности проводят грифельным (но не химическим) карандашом стартовую линию. В центре линии в 2—3 приема наносят микрошприцем пробу анализируемого раствора 4 мкл, 6 мкл или 8 мкл (по указанию преподавателя). Оставшийся раствор в стеклянном тигле сдают лаборанту. После нанесения очередной пробы влажное пятно осторожно подсушивают. Следят за тем, чтобы полоски бумаги не имели перегибов и заломов. Диаметр нанесенного пятна не должен превышать 2—3 мм (чем меньше пятно, тем лучше разделение).

Затем с обеих сторон полоски продевают стеклянные палочки-грузики. *Прикасаться к хроматографической бумаге можно лишь в местах, где крепятся стеклянные палочки-грузики* (рис. 5.30). Подставку ставят в эксикатор с подвижным растворителем, при этом полоска должна быть погружена в растворитель не более чем на 0,5—1 см. Развитие хроматограммы останавливают, когда фронт растворителя пройдет 2/3 вертикального участка полоски. Полоску вынимают и, не перегибая, в подвешенном состоянии сушат в

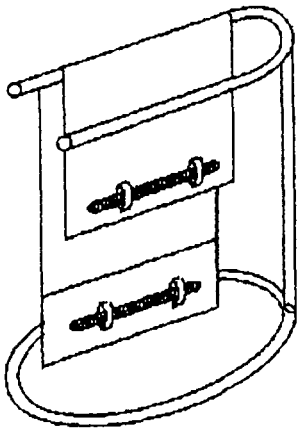


Рис. 5.30. Закрепление полоски хроматографической бумаги на стеклянной подставке

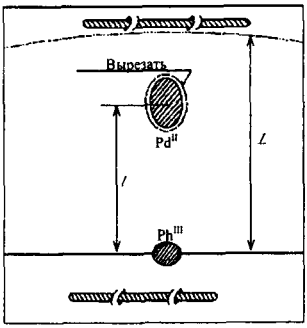


Рис. 5.31. К определению R_f

боксе под тягой. После высушивания полоску опрыскивают из пульверизатора теплым раствором проявителя. При этом на полоске появляются окрашенные зоны (пятна) темно-красного цвета, указывающие на присутствие разделенных ионов.

По хроматограмме определяют величину R_f (рис. 5.31): для палладия(II) измеряют расстояния l и L и рассчитывают R_f как отношение l/L, для родия(III) $R_f = 0$.

Фотометрическое определение палладия(II) в зоне. Окрашенную зону палладия(II) вырезают, отступив от пятна на 3—5 см. Бумагу с вырезанным пятном помещают в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 4 мл ацетатного буферного раствора, 1—2 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 1 ч на водяной бане (при температуре 80 °С). Следят за тем, чтобы вода в бане не кипела. Полученный экстракт переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивают стакан 1—2 раза дистиллированной водой порциями по 3—5 мл. Вырезанная зона при этом остается в стакане. Затем в стакан добавляют 2—3 мл ацетатного буферного раствора, около 5 мл изопропилового спирта и 0,25 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина. Стакан прикрывают часовым стеклом и вновь нагревают на водяной бане 30 мин. Раствор переносят в ту же мерную колбу, ополаскивают стакан 2—3 раза попеременно водой и изопропиловым спиртом. Раствор в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Соотношение водной и спиртовой фракций в колбе стремятся довести до 1:1.

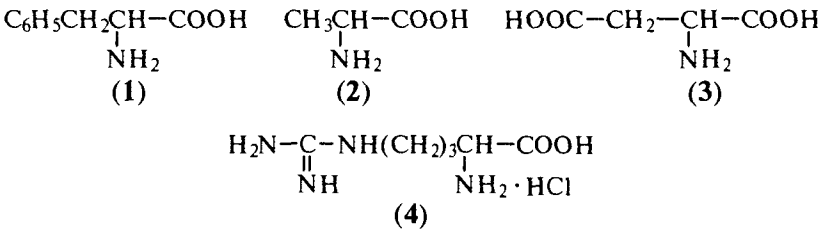
Готовят раствор сравнения. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 6 мл ацетатного буферного раствора, 0,75 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина, 20 мл дистиллированной воды и до метки доливают изопропиловый спирт.

Оптическую плотность A полученного раствора-экстракта измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром

(λ = 525 нм) в кювете с толщиной слоя l = 30 мм. Используя градуировочный график, по найденному значению A находят содержание палладия(II) в зоне (в мкг). В лабораторный журнал записывают результаты двух параллельных определений палладия(II) и помещают оставшуюся часть хроматограммы.

Работа 2. *Определение аминокислот в их смеси*

В работе анализируют смесь аминокислот — β-фениланилина (**1**), α-аланина (**2**), аспарагиновой кислоты (**3**), аргинина гидрохлорида (**4**):



(**1**) (**2**) (**3**)

(**4**)

Разделение смеси основано на различии коэффициентов распределения аминокислот между подвижной и неподвижной фазами. Для проявления хроматограммы используют специфичный реактив на аминокислоты — нингидрин. По проявленной хроматографической зоне устанавливают качественный состав смеси (измеряют величины R_f) и количественное содержание одной из кислот по линейной зависимости площади пятна аминокислоты от ее содержания в пятне (метод градуировочного графика).

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага марки "С", круг диаметром 12 см.
Фильтровальная бумага, 8 × 8 см.
Эксикатор.
Пульверизатор.
Микрошприц вместимостью 10 мкл.
Пинцет.
Транспортир.
Канцелярская булавка.
Шаблон.

Растворы-"свидетели" аминокислот (β-фенилаланин, α-аланин, аспарагиновая кислота, гидрохлорид аргинина), содержащие по 0,8—1 мг/мл аминокислот; соотношение изопропилового спирта и воды 1:9.

Подвижная фаза: смесь воды, изопропилового спирта и уксусной кислоты (5:4:1); компоненты встряхивают в делительной воронке и после расслоения используют в качестве подвижной фазы верхний слой смеси.

Проявитель: 0,25%-ный раствор нингидрина в водно-насыщенном *н*-бутиловом спирте.

Выполнение работы

Все манипуляции с хроматографической бумагой проделывают с помощью пинцета. Бумагу следует брать руками только за внешний край круга.

На круг хроматографической бумаги накладывают шаблон с пятью секторами и простым карандашом очерчивают линию фронта (на рис. 5.32). В четыре сектора с помощью микрошприца в 2—3 приема в одну и ту же точку на стартовой линии (на рисунке обозначено звездочками) наносят по 4 мкл растворов-"свидетелей" четырех аминокислот. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм и ни в коем случае пятно не должно касаться границ секторов. Последовательность нанесения растворов-"свидетелей" аминокислот записывают в тетрадь. На стартовую линию пятого сектора микрошприцем наносят раствор, содержащий смесь аминокислот неизвестного состава (объем пробы указывает преподаватель).

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус и с помощью канцелярской булавки скрепляют его. Вершину конуса вставляют в отверстие круга и круг с конусом помещают в эксикатор строго горизонтально таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора, а основание конуса было погружено в подвижный растворитель, находящийся в чашке на дне эксикатора (рис. 5.33). Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии.

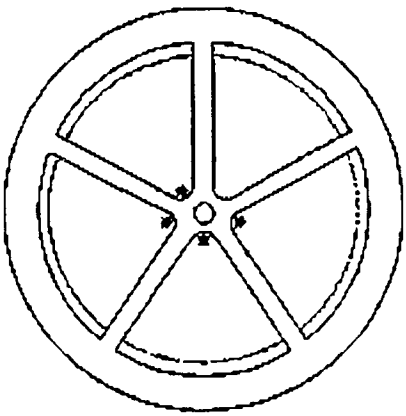


Рис. 5.32. Подготовка хроматографической бумаги в работе 2

Развитие хроматограммы останавливают примерно через 30—40 мин, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша. Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу. Сухую хроматограмму опрыскивают из пульверизатора проявителем и снова подсушивают. Опрыскивать следует так, чтобы хроматограмма становилась лишь влажной. Недопустимо, чтобы раствор про-

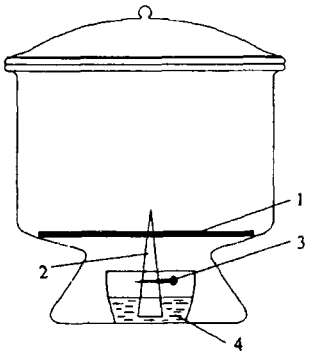


Рис. 5.33. Размещение подготовленного круга хроматографической бумаги в эксикаторе:

1 — круг хроматографической бумаги; 2 — конус из фильтрованной бумаги; 3 — булавка; 4 — фарфоровая чашка с подвижной фазой

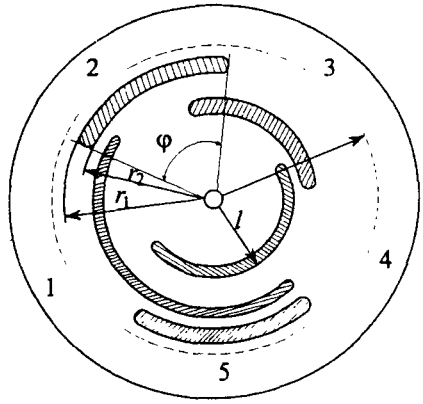


Рис. 5.34. К расчету площади хроматографической зоны

явителя стекал с хроматограммы струйками. Затем хроматограмму осторожно нагревают над закрытой электроплиткой до появления окрашенных пятен в виде части колец.

Измеряют величины R_f индивидуальных аминокислот и устанавливают качественный состав смеси.

Для проведения количественного анализа рассчитывают площадь части кольца — проявленная хроматографическая зона — с центральным углом φ (рис. 5.34):

$$S = \left(\frac{\pi \cdot \varphi}{360}\right) \cdot (r_1^2 - r_2^2)$$

Угол φ (в градусах) находят с помощью транспортира.

По установленной линейной зависимости $\sqrt{S} = a \lg g + b$ (график прилагается) находят содержание одной из аминокислот. Хроматограмму помещают в лабораторный журнал.

Работа 3. *Разделение ионов Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+} и количественное определение Fe^{3+}*

Разделение ионов железа (III), кобальта (II) и никеля (II) основано на их способности образовывать разные по устойчивости комплексные ионы с хлорид-ионами и на разной подвижности этих ионов в системе подвижная фаза — неподвижный растворитель.

При хроматографировании на бумаге зона комплексных ионов железа $[FeCl_4]^-$ перемещается практически вместе с фронтом растворителя. За ней располагаются зона ионов кобальта и затем зона ионов никеля. Для количественного определения Fe^{3+} зону железа на хроматограмме вырезают и после экстракции Fe^{3+} пе-

реводят в окрашенный продукт (роданид железа), который фотометрируют.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага марки "С", квадрат 11 × 11 см.
Фотоэлектроколориметр.
Чашки Петри.
Микрошприц вместимостью 10 мкл.
Пульверизатор.
Пинцет.
Ножницы.
Стакан вместимостью 50 мл.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Воронка.
Раствор HCl, 2 М.

Подвижная фаза: смесь *н*-бутилового спирта, ацетона, концентрированной HCl и воды (4:3:2:1).

Проявитель: 1) насыщенный ацетоновый раствор роданида аммония; 2) 1%-ный раствор диметилглиоксима в 10%-ном водном растворе аммиака.

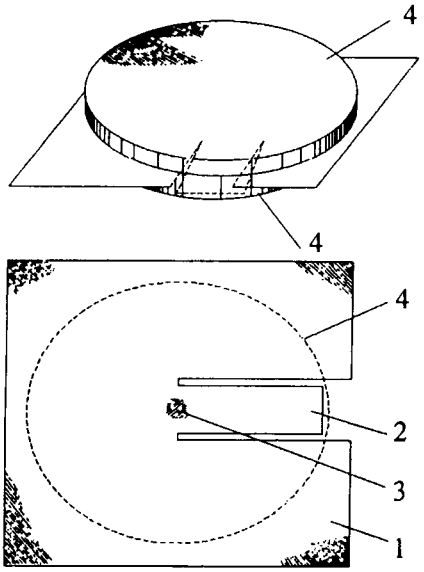


Рис. 5.35. Подготовка хроматографической бумаги в работе 3:

1 — квадрат хроматографической бумаги; 2 — вырезанная полоска, опускаемая в подвижную фазу; 3 — проба раствора; 4 — чашка Петри

Роданид аммония, 4 М раствор.

Анализируемый раствор: смесь солей Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, содержащий 9,5 мг/мл каждого иона.

Выполнение работы

На стандартном листе хроматографической бумаги вырезают полоску шириной не более 1 см ("хвостик") и укорачивают его на 1,5 см (рис. 5.35). *Хроматографическую бумагу следует брать руками только за уголки квадрата.* Пробу исследуемого раствора 8—10 мкл в 2—3 приема наносят в центр листа у основания "хвостика", пользуясь микрошприцем. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна на листе не должен превышать 3 мм. На дно чашки

Петри наливают 10—15 мл подвижного растворителя. Квадратный лист хроматографической бумаги с нанесенной пробой кладут на чашку Петри, опустив "хвостик" (не перегибая его основания) в растворитель, и накрывают такой же чашкой Петри.

Растворитель по "хвостику" поднимается на лист и передвигается по бумаге радиально. Движение зон разделяемых веществ также происходит радиально, при этом зоны приобретают форму расширенных дуг. Когда растворитель пройдет по бумаге 2/3 пути до стенок чашки Петри, развитие хроматограммы останавливают, хроматограмму вынимают и высушивают в боксе под тягой. Для проявления хроматограммы ее опрыскивают из пульверизатора насыщенным ацетоновым раствором роданида аммония. При этом зона железа(III) окрашивается в красно-бурый цвет, а кобальта(II) — в голубой цвет. После подсушивания хроматограммы измеряют R_f для Fe^{3+} и Co^{2+}.

С помощью кисточки смачивают аммиачным раствором диметилглиоксима участок бумаги между зоной кобальта(II) и стартовой линией (ближе к зоне кобальта, стараясь не задеть его синюю зону). Проявляется зона никеля(II), окрашенная в малиновый цвет. Хроматограмму подсушивают и измеряют R_f для Ni^{2+}.

Для количественного определения ионов Fe^{3+} окрашенную зону железа(III) аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 3 мм. Оставшуюся часть хроматограммы помещают в лабораторный журнал. Вырезанную часть хроматограммы опускают в стакан вместимостью 50 мл, приливают 10 мл ацетона, 3 капли 2 М раствора HCl и оставляют на 5—10 мин до обесцвечивания. Пинцетом вынимают бумагу из стакана, а раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Над стаканом, в котором проводили извлечение, бумагу дважды промывают дистиллированной водой (порции по 10 мл). Промывные воды выливают в мерную колбу, добавляют 5 мл 4 М раствора роданида аммония, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Готовят раствор сравнения. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 10 мл ацетона, три капли 2 М раствора HCl, 5 мл 4 М раствора роданида аммония и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Оптическую плотность A раствора роданида железа измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (λ = 480 нм) в кювете с толщиной слоя l = 50 мм.

В интервале концентраций ионов Fe^{3+} от 5 до 25 мкг/50 мл наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации Fe^{3+}. Используя градуировочный график $A = f(g_{Fe^{3+}})$, находят содержание железа(III) в зоне (в мкг).

Работа 4. *Определение 4-нитрофенола и 4-аминофенола в их смеси*

Для разделения двухкомпонентной смеси 4-нитрофенола и 4-аминофенола используют метод одномерной хроматографии на бумаге. Хроматограмму проявляют над концентрированным раствором аммиака. Содержание *н*-нитрофенола в смеси с 4-аминофенолом определяют по линейной зависимости площади зоны исследуемого вещества на хроматограмме от его содержания в зоне.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага марки "С", полоски 8 × 14 см.

Камеры-эксикаторы с 0,5 М раствором HCl и концентрированным раствором аммиака.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Раствор 4-нитрофенола в концентрации 1,5 мкг/мкл.

Выполнение работы

Нахождение зависимости площади пятна от содержания в нем 4-нитрофенола. На двух полосках хроматографической бумаги на расстоянии 1,5 см от края карандашом проводят стартовые линии. На стартовые линии микрошприцем наносят стандартный раствор 4-нитрофенола: на первую полоску — 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 мкл, на вторую полоску — 1, 2, 3 и 4 мкл. Влажные пятна слегка подсушивают. *Пересушивать пятна недопустимо!* Затем полоски хроматографической бумаги с помощью канцелярских булавок закрепляют на подставке. *Хроматографическую бумагу можно брать руками только за нерабочую часть полоски, за противоположный от стартовой линии конец.*

Подставку помещают в камеру-эксикатор с раствором кислоты. При этом следят за тем, чтобы уровень кислоты был ниже нанесенных на стартовую линию пятен хроматографируемого соединения. Через 20 мин хроматограммы вынимают из эксикатора, карандашом отмечают фронт растворителя и переносят их на фарфоровый вкладыш эксикатора с концентрированным раствором аммиака. Проявляются пятна 4-нитрофенолята аммония лимонно-желтого цвета.

Перед подсушиванием хроматограммы шариковой ручкой отмечают ширину (x) и высоту (y) пятен. Более точно площадь пятен можно выявить при облучении хроматограммы ультрафиолетовым светом. Площадь пятен эллиптической формы рассчитывают по формуле:

$$S = \pi \cdot r_1 \cdot r_2$$

где r_1 и r_2 равны соответственно $0{,}5x$ и $0{,}5y$.

По найденным из хроматограммы параметрам рассчитывают содержание 4-нитрофенола, используя уравнение:

$$\sqrt{S} = a \lg g + b$$

Результаты расчета записывают в таблицу.

	Объем раствора 4-нитрофенола, мкл	Количество 4-нитрофенола g, мкг	$\lg g$	$(\lg g)^2$	S	$\sqrt{S}$	$\sqrt{S}\lg g$
1							
...							
n							
			$\Sigma\lg g$	$\Sigma(\lg g)^2$	ΣS	$\Sigma\sqrt{S}$	$\Sigma\sqrt{S}\lg g$

Значения коэффициентов a и b вычисляют по формулам:

$$a = \frac{n\sum(\sqrt{S}\cdot\lg g) - \sum\lg g\cdot\sum\sqrt{S}}{n\sum(\lg g)^2 - (\sum\lg g)^2}$$

$$b = \frac{\sum(\lg g)^2\cdot\sum\sqrt{S} - \sum(\sqrt{S}\cdot\lg g)\cdot\sum\lg g}{n\sum(\lg g)^2 - (\sum\lg g)^2}$$

Определение содержания 4-нитрофенола в водном растворе 4-аминофенола. На стартовую линию полоски хроматографической бумаги наносят три пробы анализируемого раствора объемом 2 мкл. По хроматограммам измеряют среднее значение площади пятна 4-нитрофенолята аммония. Пользуясь расчетной формулой и найденными значениями a и b, по площади пятна находят количество 4-нитрофенола в растворе. По хроматограммам измеряют R_f для 4-нитрофенола, а также рассчитывают число теоретических тарелок N и ВЭТТ по уравнениям (5.21) и (5.23).

Работа 5. *Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах "Радуга-2"*

Разделение фиолетовых чернил "Радуга-2" на красители кислотный ярко-красный и кислотный фиолетовый С основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. Кислотный фиолетовый С перемещается вместе с фронтом растворителя. Содержание этого красителя экстрагируют с последующим фотометрированием по собственной окраске.

Вариант 1

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага марки "С" , круг диаметром 12 см.
Фильтровальная бумага 8 × 8 см.
Эксикатор.
Микрошприц вместимостью 10 мкл.
Пинцет.

Шаблон.

Фотоэлектроколориметр.

Мерные колбы вместимостью 50 мл.

Воронка.

Стакан вместимостью 50 мл.

Подвижная фаза: смесь *н*-бутилового спирта, уксусной кислоты, воды (5:5:4).

Анализируемый раствор: фиолетовые чернила "Радуга-2", раствор, разбавленный в соотношении 1:3.

Выполнение работы

Хроматографическую бумагу следует брать только за внешний край круга.

На круг хроматографической бумаги накладывают шаблон и простым карандашом очерчивают линию фронта. В два противоположных сектора микрошприцем в 2—3 приема в одну и ту же точку на стартовой линии (см. рис. 5.32) наносят по 4 мкл раствора чернил. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм, и пятно ни в коем случае не должно касаться границ секторов.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус, с помощью канцелярской булавки скрепляют его и ровно обрезают широкую часть конуса. Вершину конуса вставляют снизу в отверстие круга и круг (с конусом) помещают в эксикатор строго горизонтально таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора, а основание конуса было погружено в подвижную фазу, находящуюся в чашке на дне эксикатора (см. рис. 5.33). Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии.

Развитие хроматограммы останавливают, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша. Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу.

После высушивания хроматограммы измеряют величину R_f для красителей и рассчитывают критерий разделения R по формуле (5.30).

Зону красителя кислотного фиолетового С из одного сектора аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 2 мм. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 мл, приливают 10 мл кипящей дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 10 мин. Раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, оставляя бумагу в стакане.

Снова обрабатывают бумагу кипящей водой и нагревают на бане 10 мин. Затем бумагу в стакане дважды промывают горячей водой, выливая промывные воды в мерную колбу, и после охла-

ждения разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Экстракцию заканчивают, когда бумага станет бесцветной или почти бесцветной, (краситель частично может необратимо адсорбироваться волокнами бумаги).

Оптическую плотность A раствора кислотного фиолетового С измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром, в кювете с толщиной слоя $L = 30$ мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. По градуировочному графику $A = f(g_{\text{крас}})$ находят содержание красителя в чернилах (в мкг). Оставшуюся часть хроматограммы помещают в лабораторный журнал.

Вариант 2

В этом варианте работы изучают элюирующую способность смешанных растворителей относительно разделения фиолетовых чернил на компоненты, выбирают подходящий растворитель и количественно определяют краситель кислотный фиолетовый С.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага марки "Средняя"-3, круг диаметром 12 см.

Фильтровальная бумага.

Эксикатор, 2 шт.

Фотоколориметр.

Микрокапилляр.

Пинцет, канцелярская скрепка, шаблон.

Мерные колбы вместимостью 50 мл.

Стакан вместимостью 50 мл.

Воронка.

Раствор фиолетовых чернил.

Подвижная фаза: 1) смесь *н*-бутилового спирта, уксусной кислоты, воды (5:5:4); 2) смесь *н*-бутилового спирта, уксусной кислоты, воды (5:1:3); 3) смесь *н*-бутилового спирта, уксусной кислоты (1:1).

Выполнение работы

Выбор растворителя. На круг хроматографической бумаги накладывают шаблон и простым карандашом очерчивают линию фронта. В четыре сектора с помощью микрокапилляра в 2—3 приема в одну и ту же точку на стартовой линии (см. рис. 5.32) наносят пробу раствора чернил. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус и с помощью канцелярской булавки скрепляют его. Вершину конуса вставляют снизу в отверстие круга. Круг (с конусом) помещают в эксикатор строго горизонтально таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора, а основание

конуса было погружено в подвижный растворитель, находящийся в чашке на дне эксикатора (см. рис. 5.33).

Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии. Развитие хроматограмм останавливают, когда фронт растворителя дойдет до очерченной линии финиша. Хроматограммы извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу.

После высушивания хроматограмм определяют, в каком растворителе произошло наилучшее разделение, и измеряют величину R_f для красителей.

Фотометрическое определение красителя кислотного фиолетового С. Зону красителя кислотного фиолетового С аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 2 мм. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 мл, приливают 10 мл кипящей дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 10 мин. Экстракцию заканчивают, когда бумага станет бесцветной. Раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, оставляя бумагу в стакане.

Затем бумагу в стакане дважды промывают дистиллированной водой, выливая промывные воды в мерную колбу, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность раствора A измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя $l = 30$ мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Используя градуировочный график $A = f(g_{\text{крас}})$, находят содержание красителя в чернилах (в мкг).

Работа 6. *Качественный и количественный анализ жидких фосфатных комплексных удобрений*

Фосфатные удобрения получают из природного сырья, содержащего триполифосфаты ($P_3O_{10}^{5-}$), пирофосфаты ($P_2O_7^{4-}$) и фосфаты (PO_4^{3-}). Качество удобрений определяется содержанием в них растворимого фосфата. Особо ценными является жидкое комплексное удобрение, содержащее все указанные фосфаты. Обычно содержание фосфора рассчитывают суммарно на P_2O_5 (%).

В настоящей работе предлагается подобрать условия для разделения фосфатных анионов в образце жидкого комплексного удобрения методом бумажной хроматографии и количественно определить их содержание.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага, круг диаметром 12—15 см.

Шаблон с пятью секторами.

Эксикаторы с растворителями.

Пульверизатор.

УФ-лампа.

Микрошприц.

Подвижная фаза: № 1 — изопропиловый спирт (75 мл), дистиллированная вода (25 мл), трихлоруксусная кислота (5 г или 3,07 мл), водный аммиак (0,3 мл); № 2 — изопропиловый спирт (40 мл), изобутиловый спирт (20 мл), дистиллированная вода (39 мл), концентрированный водный аммиак (1 мл).

Проявитель: молибдат аммония (1 г), хлороводородная кислота (1 мл), хлорная кислота, 60%-ная (7 мл), дистиллированная вода (до 100 мл).

Раствор жидкого комплексного удобрения, разбавленный: к 0,2 мл удобрений добавляют 100 мл воды.

Растворы-"свидетели": 1) $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$; растворяют в мерной колбе вместимостью 50 мл 0,1410 г $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ в дистиллированной воде, полученный раствор содержит $P_2O_7^{4-}$ 1,1 мг/мл (или 1,1 мкг/мкл). 2) KH_2PO_4. Растворяют в мерной колбе вместимостью 50 мл 0,079 г KH_2PO_4 в дистиллированной воде, полученный раствор содержит PO_4^{3-} 1,1 мг/мл (или 1,1 мкг/мкл).

Выполнение работы

Разделение жидкого комплексного удобрения на компоненты. Подробную методику подготовки хроматографической бумаги, нанесения пробы и проведения эксперимента см. в работе № 2. В два сектора круга хроматографической бумаги наносят микрошприцем по 1 мкл раствора жидкого комплексного удобрения. В остальные секторы наносят по 2 мкл раствора $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} и смесь PO_4^{3-} и $P_2O_7^{4-}$ (по 1 мкл) соответственно. Записывают порядок нанесения. *Микрошприц обязательно следует промывать водой после каждого нанесения растворов на бумагу.* Аналогично подготавливают второй круг хроматографической бумаги. Один круг помещают в эксикатор с растворителем № 1, второй — в эксикатор с растворителем № 2.

После развития хроматограммы (40—45 мин) ее извлекают, сушат, обрабатывают проявителем (распыление из пульверизатора) и снова подсушивают на воздухе. Затем хроматограмму помещают под УФ-лампу на 15 мин, через некоторое время на ней проявляются окрашенные зоны. Проводят идентификацию зон по стандартам и величинам R_f. Делают вывод о пригодности для разделения растворителей № 1 и № 2. Третья зона относится к соли $Na_5P_3O_{10}$.

Количественное определение содержания PO_4^{3-} или $P_2O_7^{4-}$ в жидком комплексном удобрении. В пять секторов одного круга хроматографической бумаги наносят соответственно 2; 2,5; 3; 3,5 и 4 мкл стандартного раствора, содержащего ионы PO_4^{3-}. Аналогично на другой круг бумаги наносят такие же объемы стандартного раствора $Na_4P_2O_7$. Проводят хроматографирование с использованием выбранного растворителя, проявляют хроматограмму и рассчитывают площади зон (в мм). Строят график $S = f(\lg g)$. По этому графику определяют концентрацию PO_4^{3-} и $P_2O_7^{4-}$ в разбавленном растворе комплексного удобрения (в мкг/мкл) и пересчитывают концентрацию на исходный препарат (в г/мл).

Работа 7. *Определение коэффициентов распределения и оценка эффективности разделения ионов Fe^{3+}, Ni^{2+} или Co^{2+} и Zn^{2+}*

Для определения коэффициента распределения $K_д$ иона в хроматографической системе используют зависимости $K_д$ от фактора R_f и удельной массы подвижной и неподвижной фаз. Экспериментальный метод определения коэффициента распределения включает операции взвешивания полос хроматографической бумаги до и после хроматографирования ионов и определения влажности бумаги.

Разделение ионов железа(III), никеля(II) или цинка(II) и кобальта(II) основано на их способности образовывать разные по устойчивости и хроматографической подвижности отрицательно заряженные комплексы с хлорид-ионом.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага.

Сушильный шкаф (110—120 °С).

Аналитические весы.

Бюксы, высушенные до постоянной массы.

Подвижная фаза: а) смесь *н*-бутилового спирта, ацетона, концентрированной HCl, воды (4:3:2:1); б) смесь ацетона, концентрированной HCl, воды (87:8:6).

Проявитель: для обнаружения Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}— см. работу 3; для обнаружения Zn^{2+} — 1%-ный раствор дитизона в CCl_4.

Анализируемые растворы: водные растворы хлоридов железа(III), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), содержащие по 2 мг/мл иона металла и 0,1 моль/л HCl.

Выполнение работы

Готовят пять полосок хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 13 см, проводят стартовую линию и нумеруют их в верхней части полоски (№ 1 ... № 5). Четыре полоски (№ 1—№ 4) помещают в бюксы и взвешивают. На стартовые линии четырех по-

лосок наносят соответственно пробы растворов отдельных ионов (№ 1—№ 4), а на пятую полоску — смесь ионов (№ 5).

После подсушивания полоски с двумя разными ионами (№ 1, 3) и смесью ионов (№ 5) помещают в хроматографическую камеру с растворителями (а или б). Оставшиеся две полосы (№ 2 и № 4) высушивают в сушильном шкафу в бюксах (без крышки) до постоянной массы (P, г). Определяют содержание влаги в бумаге (P, %). После развития хроматограмм № 1, 3, 5 их вынимают пинцетом и быстро взвешивают полоски № 1 и № 3 в закрытых бюксах. Затем все три полосы подсушивают и проявляют хроматограммы с отдельными ионами (№ 1 и № 3) соответствующим проявителем.

Определяют расстояние, пройденное каждым из исследуемых ионов (l), отмечают его на хроматограмме смеси (№ 5) и проявляют в этом месте зону исследуемого иона. Рассчитывают величину R_f (см. рис. 5.31). Сравнивают R_f для зон Fe^{3+} и Ni^{2+} или Zn^{2+} и Co^{2+} с зонами этих же ионов на хроматограмме смеси № 5.

Рассчитывают коэффициенты распределения исследуемых ионов и оценивают эффективность их разделения в данной хроматографической системе (а или б) по величинам N, ВЭТТ, α и R (см. разд. 5.1.).

Результаты эксперимента и расчетов записывают в таблицу.

Исследуемое вещество	P, г	P, %	$Q_п/Q_н$, г	l, мм	L, мм	R_f	$K_д$	N	ВЭТТ, мм	α	R

Аналогичные операции и расчеты проводят для тех же исследуемых ионов и другой смеси подвижных растворителей (*а* или *б*). В выводах указывают, какая из подвижных фаз является более эффективной для разделения данных ионов.

Работа 8. *Разделение и идентификация ионов металлов в растворе с последующим определением* Fe^{3+}

При аналитическом контроле содержания ионов металлов в технологических растворах и сточных водах часто возникает необходимость их разделения и идентификации. Метод распределительной хроматографии на бумаге позволяет довольно быстро, просто и надежно разделить и идентифицировать некоторые ионы металлов, в частности Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Cu^{2+}. Разделение этих ионов основано на способности образовывать по устойчивости и хроматографической подвижности отрицательно заряженные комплексы с хлорид-ионами.

Идентификацию ионов проводят по методу "свидетелей" — сопоставление величин R_f для хроматографических зон анализируемой смеси и растворов-"свидетелей" при использовании как минимум двух разных подвижных фаз.

Железо(III) после хроматографического концентрирования определяют фотометрическим методом в виде окрашенного роданидного комплекса.

Приборы и реактивы

Хроматографическая бумага.

Хроматографические камеры.

Эксикатор.

Пробирки.

Подвижная фаза: а) смесь ацетона, концентрированной HCl, воды (87:8:5); б) смесь *н*-бутилового спирта, ацетона, концентрированной HCl, воды (4:3:2:1)

"Свидетели": растворы хлоридов никеля (II), кобальта (II), меди (II), цинка (II), железа (III), содержащие по 2 мг/мл иона металла.

Проявитель: для обнаружения Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} — см. работу 3; для обнаружения Cu^{2+} — пары аммиака, 10%-ный раствор, гексацианоферрата; для обнаружения Zn^{2+} — 1%-ный раствор дитизона в CCl_4.

Выполнение работы

Готовят четыре раствора "свидетелей", используя различные комбинации ионов, которые могут находиться в исследуемом растворе: № 1 — Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}; № 2 — Cu^{2+}, Fe^{3+}; № 3 — Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}; № 4 — Cu^{2+}, Zn^{2+}. Для этого в пробирках смешивают по капле соответствующих растворов хлоридов металлов.

Для каждой системы подвижных фаз а) и б) нарезают по шесть полосок хроматографической бумаги шириной 2—3 см и длиной 14—15 см. Проводят стартовые линии и в центр стартовой линии каждой из четырех полосок наносят 2—3 капли соответствующей смеси раствора "свидетелей" (№ 1 ... № 4). На две оставшиеся полосы наносят исследуемый раствор.

Полоски со "свидетелями" и анализируемой смесью подвешивают в хроматографические камеры с подвижными фазами а) и б). После развития хроматограмм полоски тщательно высушивают в вытяжном шкафу. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя для хроматограмм "свидетелей" ($L_{ст}$) и анализируемой смеси (L). Зная величину R_f (см. таблицу) и L, рассчитывают значение l (см. рис. 5.31).

Ион	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
R_f	0,1—0,2	0,4—0,6	0,4—0,8	0,8—1,0	0,8—1,0
Окраска зон	розовая	синяя	буро-красная; голубая (проявитель — пары аммиака)	красная	буро-красная

Хроматограммы на 1—2 мин помещают в эксикатор с раствором аммиака, при этом проявляется зона меди бледно-голубого цвета. Для обнаружения других катионов капилляром, содержащим нужный проявитель, прикасаются к участку хроматограммы, соответствующему рассчитанному значению длины *l* для данного катиона.

По значениям R_f хроматографических зон исследуемые элементы можно разбить на три группы: в нижней части хроматограммы располагаются ионы Ni^{2+}, в средней части — Co^{2+}, Cu^{2+}, в верхней части — Zn^{2+}, Fe^{3+}. Ввиду близости зон элементов в каждой группе рекомендуется на каждой из двух хроматограмм анализируемых смесей проявлять не более чем три зоны элементов по одному из каждой группы, например Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} или Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}.

Делают вывод о качественном составе анализируемой смеси катионов, сопоставляя значения R_f обнаруженных зон и зон "свидетелей", полученных при использовании подвижных фаз а) и б).

Концентрирование Fe^{3+} на круговой бумажной хроматограмме и последующее его фотометрическое определение проводят по методике, приведенной в работе 3.

5.3.6. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Общая характеристика метода. Тонкослойная хроматография — широко распространенный вариант жидкостной хроматографии, отличающийся от колоночной хроматографии по форме неподвижной фазы и способу перемещения подвижной фазы, а также по технике исполнения и аппаратурному оформлению хроматографического процесса. В ТСХ процесс разделения происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. Толщина такого слоя во много раз меньше его длины или ширины. Именно поэтому вместе с бумажной хроматографией ТСХ относят к плоскостным хроматографическим методам.

В отличие от колоночной хроматографии в ТСХ время движения по слою неподвижной фазы (или время пребывания в хроматографической системе) одинаково для всех компонентов хроматографируемой смеси. При этом скорость элюирования не постоянна, а уменьшается (функция квадрата времени в случае линейной ТСХ) до некоторого значения, определяемого свойствами фаз (вязкость, поверхностное натяжение подвижной фазы, угол смачивания, размер и плотность упаковки зерен сорбента неподвижной фазы).

По механизму разделения веществ ТСХ не отличается от колоночной хроматографии. В ТСХ применяют следующие сочетания подвижной и неподвижной фаз: жидкость—твердое вещество

(адсорбент, ионообменная смола), жидкость—жидкость, нанесенная на твердое вещество, и жидкость—гель или пористое вещество. Соответственно разделение может быть реализовано по адсорбционному, ионообменному, распределительному или молекулярно-ситовому механизму. Таким образом, по разнообразию механизмов разделения ТСХ превосходит бумажную хроматографию. В практике аналитической химии, особенно в органическом анализе, наибольшее распространение получила адсорбционная ТСХ, которой и будет уделено основное внимание ниже.

К достоинствам ТСХ относятся прежде всего удобство и техническая простота исполнения, невысокая стоимость анализа. По сравнению с колоночной хроматографией этот метод имеет большую производительность (за счет возможности одновременного анализа нескольких проб, причем независимо от хроматографической подвижности анализируемых компонентов), кроме того можно визуально контролировать процесс разделения. Как способ разделения ТСХ хорошо сочетается с различными инструментальными аналитическими методами для определения содержания разделенных компонентов, что позволяет использовать метод для анализа микроколичеств соединений.

Основной характеристикой удерживания хроматографируемых соединений в ТСХ, как и в бумажной хроматографии, является величина R_f, которая связана с константой распределения данного вещества между подвижной и неподвижной фазами. Между величиной R_f и временем удерживания вещества при одинаковом составе и отношении объемов подвижной и неподвижной фаз существует довольно простая зависимость

$$\frac{(t_R - t_0)}{t_0} = \frac{(1 - R_f)}{R_f}$$

Эта зависимость позволяет оценивать значения t_R по величинам R_f (и наоборот). На практике метод ТСХ удобно использовать для подбора и оптимизации условий разделения веществ в колоночной хроматографии (главным образом в ВЭЖХ).

Другие хроматографические параметры ТСХ — общие для плоскостных вариантов хроматографии — рассмотрены в разд. 5.3.4.

Выбор хроматографической системы. Выбор неподвижной и подвижной фаз определяется прежде всего природой разделяемых веществ, которая обусловливает их хроматографические свойства.

Наиболее универсальными сорбентами для адсорбционной ТСХ, пригодными для разделения самых разнообразных соединений, являются силикагель и оксид алюминия. Применение находят и другие сорбенты: целлюлоза, полиамид, кизельгур, а также смешанные сорбенты и неполярные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов.

Отправным моментом при подборе подходящей подвижной фазы (по практическим соображениям чаще всего варьируется состав именно этой хроматографической фазы) должны быть представления о природе адсорбционных взаимодействий веществ (силах межмолекулярного взаимодействия с сорбентом и элюентом) и их относительный вклад в общую энергию адсорбции (конечно, если строение веществ известно). Следует также руководствоваться тем, что оптимальное разделение наблюдается в интервале значений R_f от 0,3 до 0,7, и в соответствии с этим необходимо повышать или понижать полярность (элюирующую способность) подвижной фазы. Обычно в ТСХ используют двухкомпонентные смеси растворителей с различной полярностью, варьированием соотношения которых достигается нужное разделение. Однако в ряде задач требуется применения более сложных систем растворителей.

Наконец, для оптимизации хроматографической системы немаловажен учет эффективности разделения, от которой зависит такая важная характеристика хроматографического процесса, как *число разделений*. Эффективность разделения в ТСХ определяется теми же факторами, что и в других хроматографических методах (см. 5.1), и зависит от подвижности компонентов, природы подвижной фазы (вязкость, скорость), размера частиц сорбента, расстояния, пройденного фронтом подвижной фазы (т. е. длины пластинки) и других параметров.

Методические основы ТСХ. Методика разделения и определения веществ в ТСХ включает следующие основные стадии:

1) приготовление слоя сорбента;

2) нанесение пробы анализируемой смеси на слой сорбента;

3) разделение компонентов анализируемой смеси на отдельные зоны в потоке подвижной фазы;

4) обнаружение зон на слое сорбента;

5) количественная оценка — измерение соответствующих величин удерживания и определение содержания веществ в зонах.

Как уже было отмечено выше, по технике эксперимента и используемому оборудованию между двумя методами плоскостной хроматографии — ТСХ и на бумаге — существует много общего. Поэтому в данном разделе будет обращено внимание на те методические особенности, которые отличают ТСХ от хроматографии на бумаге.

В ТСХ сорбенты наносят на пластинки, при этом используют пластинки двух основных типов: с незакрепленным и закрепленным слоем сорбента, которые готовят из сухого сорбента или суспензии сорбента в подходящем растворителе (чаще с добавлением связующего вещества). Пластинки с незакрепленным слоем готовить легче и быстрее, однако их достоинства на этом исчерпываются. В аналитической практике незакрепленные слои практически потеряли свое значение. Основное преимущество пла-

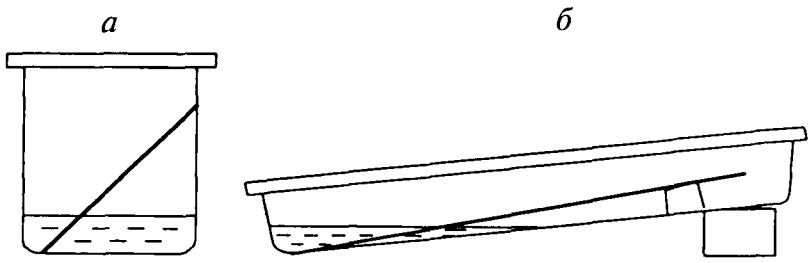


Рис. 5.36. Камеры для получения хроматограмм с закрепленным (*а*) и незакрепленным (*б*) слоями

стинок с закрепленным слоем состоит в лучшей разделительной способности. Кроме того, они механически прочны, просты в обращении, зоны на закрепленном слое легче проявлять. Выпускаются фирменные хроматографические пластинки с закрепленным слоем, приготовляемые в заводских условиях. Они стали основным хроматографическим материалом для ТСХ и неотъемлемым элементом лабораторной техники. Применение готовых пластинок исключает первую стадию хроматографического анализа — стадию приготовления слоя.

Операция нанесения пробы анализируемых веществ на слой сорбента осуществляется в принципе так же, как и в бумажной хроматографии. Обычно для этой цели применяют калиброванные микропипетки или микрошприцы. Многие современные лаборатории оснащены специальными полуавтоматическими и автоматическими устройствами, обеспечивающими высокую точность дозируемого объема. В ряде случаев, например при анализе разбавленных растворов, пробу наносят не точечно на пластинку, а в виде тонкой полосы (объем пробы при этом в несколько раз выше).

Процесс хроматографирования проводят в камере — любом герметичном сосуде подходящих размеров, форма сосуда определяется типом хроматографических пластинок (рис. 5.36). Хроматографическая камера должна быть насыщена парами подвижной фазы, особенно при использовании смесей различных по полярности растворителей (истинные значения R_f получаются в том случае, когда количество подвижной фазы не уменьшается за счет испарения и не увеличивается вследствие конденсации из газовой фазы).

Как и в методе бумажной хроматографии, хроматограммы чаще всего элюируют по линейному восходящему варианту. Однако существуют и специальные варианты элюирования, например, повторное элюирование (в том же направлении), многомерная

хроматография (повторное элюирование в перпендикулярном направлении), непрерывное хроматографирование (с непрерывной подачей подвижной фазы вплоть до полного разделения), градиентное элюирование (с изменением состава подвижной фазы в процессе элюирования) и некоторые другие. Все перечисленные методические приемы направлены на достижение более качественного разделения.

Проявление хроматограмм, необходимое в случае неокрашенных или слабоокрашенных зон, осуществляют таким же образом, как и в бумажной хроматографии. Однако в отличие от бумажных хроматограмм тонкослойные хроматограммы можно опрыскивать более активными проявляющими реагентами, например неорганическими кислотами.

На заключительной стадии хроматографического метода проводится анализ хроматограмм, состоящий в идентификации и количественном определении разделенных компонентов.

Аналитическое применение ТСХ. Данный метод имеет три основных области применения: качественный анализ веществ и их смесей, количественный анализ многокомпонентных смесей и препаративное выделение индивидуальных компонентов из смесей. К собственно аналитическому применению метода относятся качественное и количественное определение соединений (препаративная ТСХ является одним из основных инструментов синтетической органической химии).

Качественный анализ до сих пор является наиболее распространенным практическим приложением ТСХ. Идентифицировать разделенные компоненты можно непосредственно на хроматограмме или после выделения их из слоя сорбента (второй способ — это самостоятельный раздел курса "Качественный анализ" в аналитической химии и поэтому здесь не будет рассматриваться).

Как и в бумажной хроматографии, основной качественной характеристикой вещества в ТСХ служит величина R_f. По положению хроматографической зоны на хроматограмме можно судить о присутствии того или иного компонента в анализируемой смеси, при этом используют табличное значение R_f определяемого соединения (в данной хроматографической системе) или сравнивают найденную величину R_f с величиной R_f соответствующим образом подобранного вещества-"свидетеля" (стандарта). Следует иметь в виду, что для получения величины R_f как индивидуальной характеристики данного вещества большое, если не главное значение имеет воспроизводимость условий разделения. Поэтому такие параметры, как качество и чистота сорбента и растворителей, температура, влажность, степень насыщения камеры парами подвижной фазы, толщина слоя и другие, влияющие на воспроизводимость значений R_f, по возможности необходимо поддер-

живать постоянными. Только при этом условии величина R_f является физико-химической константой вещества в данной хроматографической системе. Для точной идентификации неизвестных соединений на хроматограммах необходимо использовать подвижные фазы разной полярности. При совпадении значений R_f определяемых соединений со значениями R_f веществ-"свидетелей", нанесенных на одну пластинку с исследуемой смесью, можно делать вывод о качественном составе смеси.

В случае анализа веществ с одинаковой подвижностью или близкими значениями R_f их можно перевести в производные с помощью подходящей химической реакции (до нанесения пробы или непосредственно на пластинке). Этот же прием полезен, когда требуется выяснить природу анализируемых веществ, или же при разделении веществ, прямой хроматографический анализ которых невозможен, например, из-за высокой летучести.

Важную информацию о природе веществ дает характерная окраска в хроматографических зонах или окрашенных зон, образующихся после проявления хроматограммы под действием специфических проявляющих реагентов (т. е. после проведения соответствующей качественной реакции в слое сорбента). Более достоверные сведения о качественном составе анализируемой смеси можно получить с помощью инструментальных аналитических методов, регистрируя специфические аналитические свойства компонентов в зонах, например, способность поглощать УФ-излучение или флуоресцировать под действием УФ-излучения, или методом радиохроматографии в тонком слое с использованием радиоактивных изотопов (индикаторов).

Количественный анализ смесей веществ методом ТСХ во многих случаях дает результаты, сравнимые с результатами других аналитических методов. Существует два основных способа определения веществ в ТСХ — непосредственно на хроматограмме и после выделения из слоя сорбента.

Количественное определение непосредственно на хроматограмме основано на том, что площадь и интенсивность окраски хроматографических зон, а также других инструментально измеряемых аналитических свойств присутствующих веществ (способность поглощать и отражать излучение, интенсивность флуоресценции, радиоактивность и т. д.) зависят от содержания вещества в зоне. Единой теоретической зависимости между площадью зоны и количеством в ней вещества не существует, так как на характер этой зависимости влияет природа вещества, толщина слоя, метод определения, абсолютное количество вещества в зоне и другие параметры. Тем не менее, если поддерживать эти условия постоянными и хроматографировать пробы анализируемого вещества и пробу образца сравнения для построения градуировочного графика на одной пластинке, то метод позволяет прово-

дить количественное определение с достаточной точностью. Чаще всего в ТСХ измеряют зависимость площади, корня из площади или логарифма площади от логарифма количества вещества (см. разд. 5.3.4).

Из инструментальных методов определения веществ в хроматографических зонах наиболее применима фотоденситометрия, основанная на количественном сканировании окрашенных зон лучом монохроматического света (вдоль или поперек пластинки) и измерении доли поглощенного или отраженного веществом света. Электрический сигнал, пропорциональный разности интенсивности падающего и прошедшего (отраженного) света, регистрируется в виде кривых, аналогичных по форме пикам на хроматограммах в ВЭЖХ (рис. 5.37).

Количество вещества находят по градуировочному графику, построенному в координатах "площадь или высота пика — масса вещества в зоне".

При этом учитывается результат холостого опыта, т. е. поправка на "пустой" слой, не содержащий определяемых веществ.

Для определения неокрашенных веществ применяют метод спектрофотометрии с измерением оптической плотности в режиме пропускания или отражения. Для этой цели используют специальные сканирующие спектрофотометры или обычные спектрофотометры со специальной приставкой. Довольно распространен также флуориметрический метод, заключающийся в УФ-облучении хроматографического слоя и измерении вторичного излучения (флуоресценции) отдельных веществ или же в измерении ослабления гашения флуоресценции добавляемого в слой флуоресцентного индикатора. Существуют приборы, предназначенные специально для измерения поглощения и флуоресценции пятен. Количественную оценку тонкослойных хроматограмм радиоактивных веществ проводят радиометрическим методом.

Полуколичественное определение содержания веществ в зонах обычно осуществляют сравнением размеров или интенсивности

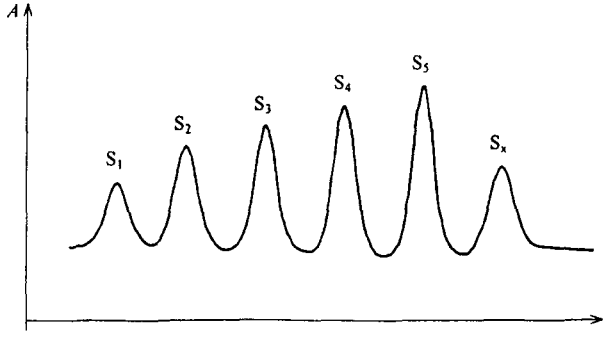


Рис. 5.37. Типичная денситограмма:
S_1—S_5 — образцы сравнения, S_x — определяемое вещество

окраски зоны анализируемого вещества и зон стандартов с известным содержанием данного вещества. Однако в ТСХ этот метод не дает такого эффекта, как в хроматографии на бумаге.

Методика количественного определения веществ после извлечения из слоя включает операцию снятия сорбента вместе с веществом с пластинки или вырезания зоны из хроматограммы на гибкой фольге с последующим извлечением вещества из твердой фазы подходящим растворителем. В некоторых случаях определение проводят непосредственно в фазе снятого сорбента, т. е. без перевода вещества в раствор, например, методом отражательной спектрофотометрии. Достоинством способа определения с извлечением веществ является возможность использования практически любых аналитических методов, пригодных для анализа веществ в растворах (и даже тех методов, которые требуют перевода вещества из раствора в твердое состояние). Чаще всего для этой цели применяют спектрофотометрический метод. Недостатки данного способа — длительность, возможность потерь вещества при извлечении и внесений посторонних примесей при последующих химических операциях — с избытком нивелируются его достоинствами. Поэтому можно ожидать, что с внедрением в практику сканирующих приборов основным в ТСХ станет способ определения веществ непосредственно на хроматограммах.

ТСХ часто включают в общую схему анализа как способ повышения селективности анализа или для отделения определяемого вещества от мешающих компонентов. Типичный пример — комбинация ТСХ и экстракционно-спектрофотометрического метода.

Метрологические и аналитические характеристики ТСХ зависят в основном от соответствующих аналитических методов (если для усреднения принять свойства самих хроматографируемых соединений одинаковыми). Так, пределы обнаружения могут варьироваться от единиц, а иногда и десятых нанограмма до десятков микрограммов. Для анализа разбавленных растворов ТСХ сочетают с методами предварительного концентрирования веществ, в частности с экстракцией. Снижению пределов обнаружения способствуют и такие чисто хроматографические приемы, как повышение объема наносимой пробы и уменьшение диаметра стартового пятна, улучшение однородности хроматографического слоя и использование очень тонких слоев (вплоть до тонких пленок), увеличение длины пробега подвижной фазы по пластинке, применение специальных вариантов элюирования (антикруговая хроматография) или пластинок специальной конфигурации (клиновидные полосы).

Верхняя граница определяемых содержаний зависит от емкости слоя и может достигать нескольких миллиграммов (в бумажной хроматографии эта величина приблизительно на три порядка

ниже). Относительная погрешность определения (суммарно по всем стадиям хроматографического анализа) составляет в среднем 5—10%. Воспроизводимость результатов (в величинах относительного стандартного отклонения) редко бывает лучше 0,05. Селективность определения непосредственно связана с достигаемой селективностью разделения, хотя некоторые компоненты, например, окрашенные на фоне неокрашенных, удается определить даже в случае перекрывающихся зон. Экспрессность ТСХ-анализа довольно невысокая, но здесь следует учесть, что другие, более экспрессные многоэлементные методы немногочисленны и не всегда доступны.

Среди объектов, анализируемых посредством ТСХ, преобладают лекарственные средства, биохимические препараты, природные материалы, красители. Метод применяют в производственных условиях для анализа фенолов, стероидов, витаминов, аминокислот, алкалоидов, пестицидов и инсектицидов, для контроля процессов ферментации и анализа антибиотиков и других биологически активных веществ — эфирных масел, растительных пигментов, липидов в экстрактах растений, для разделения и характеристики полимеров. В области неорганического анализа метод находит применение в основном для разделения и определения ионов металлов. При этом анализ металлов осуществляют как в ионной форме, так и в виде различного типа комплексных соединений (галогенидные комплексы, хелаты и др.).

Современное состояние ТСХ. В настоящее время ТСХ является достаточно развитым хроматографическим методом. Такие недостатки, традиционные для классической ТСХ, как невысокая скорость и чувствительность определения, недостаточная эффективность и воспроизводимость разделения и другие, практически полностью устранены в современных автоматизированных вариантах метода высокоэффективной ТСХ, ТСХ с принудительным потоком подвижной фазы, непрерывной ТСХ с проточным детектированием и др. Соответствующие приборы по своему техническому уровню не уступают жидкостным хроматографам. Входящие в их комплект современные фотоденситометры и спектрофлуориметры позволяют сканировать хроматограммы в автоматическом режиме с одновременной обработкой нескольких пластинок. Приборы снабжены интеграторами для измерения площадей пиков и могут работать в двухлучевом варианте, что дает более точные результаты. Кроме спектрофотометрического и флуориметрического методов детектирования, находят применение такие мощные аналитические методы, как рентгенофлуоресцентный, лазерный масс-спектрометрический, рентгеновский эмиссионно-спектрометрический. По аналитическим возможностям современные варианты ТСХ приближаются к ВЭЖХ.

Вопросы и задачи

1. В чем состоят отличия ТСХ от других методов жидкостной хроматографии и от бумажной хроматографии?
2. Какие механизмы разделения веществ реализуются в ТСХ?
3. Какие неподвижные фазы применяются в ТСХ?
4. Перечислите основные стадии анализа смесей веществ с использованием ТСХ.
5. Укажите преимущества инструментальных методов определения веществ в хроматографических зонах.
6. Сравните степень разделения R_f двух веществ в линейной и круговой ТСХ при условии равенства расстояния, пройденного фронтом подвижной фазы, и длины хроматографических зон в обоих вариантах. Пользуйтесь уравнением (5.61).

Практические работы

Работа 1*. *Разделение и идентификация природных липидов*

Липиды — жиры и жироподобные вещества растительного или животного происхождения — относятся к числу важных биологически активных веществ, входящих в состав всех живых клеток. Липиды различаются по химическому составу и строению. В состав природных жиров входят простые (триглицериды и другие сложные эфиры многоатомных спиртов, воски) и сложные или полярные липиды (фосфолипиды и др.), а также другие соединения, состоящие из структурных элементов простых и сложных липидов (моно- и диглицериды, свободные жирные кислоты и т. п.).

Для разделения простых и сложных липидов на ТСХ-пластинках используют подвижные фазы разной полярности. Идентификацию липидов в природных жирах проводят на основании литературных и экспериментальных данных, сравнивая значения R_f, полученные при использовании разных подвижных фаз.

В данной работе предлагается: 1) изучить влияние состава подвижной фазы на хроматографическую подвижность различных компонентов растительных жиров и найти оптимальный состав подвижной фазы для наилучшего разделения простых липидов; 2) оценить эффективность хроматографического концентрирования триглицеридов при использовании одной из изучаемых подвижных фаз; 3) провести идентификацию неизвестного природного жира.

Приборы и реактивы

ТСХ-пластинки.

Проявитель: пары иода.

---

* Работы по ТСХ 1—3 разработаны канд. хим. наук Н. В. Колычевой (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Подвижные фазы (для разделения простых липидов): № 1 — смеси гексана, диэтилового эфира и уксусной кислоты 85:14:1 (а) и 90:10:1 (б); № 2 — смеси петролейного эфира, диэтилового эфира и уксусной кислоты 85:14:1 (а), 90:10:1 (б) и 70:30:2 (в).

Природные липиды известного состава (растительный жир и рыбий жир), используемые в качестве веществ-"свидетелей"; состав растительного жира: триглицериды, моно- и диглицериды, холестерин, эфиры стеариновой кислоты, свободные жирные кислоты, углеводороды, воск; состав рыбьего жира: лецитин, сложный эфир фосфатидной кислоты, фосфатидилэтаноламин, лизопроизводные; возможно присутствие эфира витамина А и нескольких видов триглицеридов.

Возможные объекты исследования: хлороформные растворы (50%-ные) подсолнечного масла, оливкового масла, рыбьего жира, смеси рыбьего жира и растительного масла.

Выполнение работы

Изучение хроматографического поведения липидов, входящих в состав природных жиров. Наносят по одной капле каждого из анализируемых растворов на стартовую линию пластинки и помещают ее в хроматографическую камеру с соответствующей подвижной фазой (№ 1 и 2). После развития и полного высушивания хроматограмм их помещают в камеру, насыщенную парами иода и выдерживают до появления коричневых пятен (зоны липидов) на желтом фоне. Через 15—30 мин отмечают карандашом необходимые зоны и рассчитывают их R_f. Используя литературные данные идентифицируют простые и сложные липиды в природном жире. Результаты оформляют в виде таблицы для каждой изученной хроматографической системы и всех объектов исследования.

Оценка эффективности хроматографического концентрирования триглицеридов (ТГ). Несколько проб раствора растительного жира наносят на стартовую линию пластинки (получают близко расположенные пятна) и помещают ее в камеру с подвижной фазой № 1а или № 2а. На хроматограмме по ранее определенному интервалу R_f находят зону ТГ, соскабливают ее и экстрагируют ТГ из сорбента несколькими каплями (около 0,5 мл) хлороформа. Экстракт ТГ наносят на стартовую линию пластинки и помещают в камеру с подвижной фазой № 1б (или № 2б) и (или) № 2в. Проявляют хроматограмму иодом. Делают вывод об эффективности отделения ТГ в процессе концентрирования от других компонентов жиров с близкими коэффициентами распределения R_f.

При использовании подвижной фазы № 2в возможно дополнительное разделение триглицеридов. В этом случае желательно провести идентификацию наблюдаемых зон ТГ по литературным данным.

Идентификация растительного или животного жира. На основании проведенных исследований по разделению и идентификации компонентов жиров с использованием разных хроматографических систем находят различия в хроматограммах, характерные для растительного или рыбьего жира. Исследуют раствор неизвестного природного жира, используя разные подвижные фазы (не менее двух), для которых наблюдавшиеся различия наиболее очевидны, и по наличию характерных зон (метод "свидетелей") устанавливают, какой жир (растительный или рыбий) был взят для исследования. На основании литературных данных идентифицируют наблюдаемые зоны липидов.

Работа 2. *Выбор условий разделения и концентрирования компонентов технологических смесей продуктов нитрования фенола и фотометрическое определение 2,4-динитрофенола*

Нитрофенолы — 4-нитро- (НФ), 2,4-динитро- (ДНФ) и 2,4,6-тринитрофенол (ТНФ) — являются продуктами последовательного нитрования фенолов азотной кислотой. Близость полос поглощения этих соединений в видимой области спектра затрудняет их прямое фотометрическое определение при совместном присутствии.

Для разделения нитрофенолов пригоден метод ТСХ с использованием подвижных фаз разной полярности.

В данной работе предлагается: 1) оценить селективность и эффективность разделения НФ, ДНФ, ТНФ в хроматографических системах с разными подвижными фазами и выбрать оптимальную подвижную фазу для хроматографического концентрирования ДНФ и ТНФ; 2) изучить влияние концентрации компонентов смеси нитрофенолов на эффективность и селективность их разделения.

Приборы и реактивы

ТСХ-пластинки.

Фотоэлектроколориметр ФЭК 56М, КФК-2 (или другой марки) с синим светофильтром.

Кюветы с толщиной слоя 10 мм.

Подвижные фазы: а) CCl_4, б) смесь толуола и хлороформа в объемных соотношениях от 1:1 до 3:1, в) смесь толуола, четыреххлористого углерода, хлороформа, ацетона (3:1:1:0) и (3:1:1:1).

Проявитель: пары аммиака.

Растворы-"свидетели": стандартные растворы НФ, ДНФ, ТНФ в ацетоне.

Рабочий раствор для фотометрирования: раствор 2,4-динитрофенола с концентрацией 0,05 мкг/мл.

Выполнение работы

Выбор условий разделения НФ, ДНФ, ТНФ. Наносят по одной капле исследуемого раствора и растворов-"свидетелей" на стартовую линию пластинки и помещают ее в хроматографическую камеру с соответствующей подвижной фазой. На полученной хроматограмме проявляют парами аммиака зоны НФ, ДНФ и ТНФ.

Определяют эффективность и селективность разделения нитрофенолов с использованием разных подвижных фаз и выбирают оптимальную подвижную фазу.

Готовят небольшой объем смеси нитрофенолов в объемном соотношении 1:1:1 из растворов-"свидетелей". Наносят разные объемы (от 1 до 3 мкл) смеси на стартовую линию пластинки и проводят хроматографирование, используя выбранную подвижную фазу. Оценивают эффективность и селективность разделения нитрофенолов на полученных хроматограммах. Таким же образом исследуют смеси НФ, ДНФ и ТНФ с соотношением 1:2:3 и 2:3:1. Устанавливают границы селективности метода разделения и концентрации компонентов смеси, соответствующие наилучшей эффективности.

Концентрирование и фотометрическое определение ДНФ (ТНФ). Для концентрирования используют хроматографическую систему, которая обеспечивает наилучшее разделение компонентов анализируемого раствора. Пробы по 10 мкл этого раствора наносят микрошприцем на две пластинки так, чтобы получить близко расположенные 10 пятен. Проводят хроматографирование и проявление зон ДНФ (или ТНФ). Полученные зоны в виде сплошной полосы соскабливают с двух пластинок, переносят сорбент в стакан вместимостью 100 мл и экстрагируют ДНФ (или ТНФ) несколькими порциями ацетона так, чтобы общий объем ацетона составлял 10 мл. Экстракт фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 10 мл 5%-ного раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой до метки. Измеряют светопоглощение раствора на фотоэлектроколориметре. В качестве раствора сравнения используют смесь из 10 мл 5%-ного раствора NaOH, 10 мл ацетона, 5 мл дистиллированной воды. По градуировочному графику находят содержание определяемого компонента.

Построение градуировочного графика для ДНФ. Готовят стандартные растворы ДНФ. Для этого отбирают пипеткой от 1 до 3 мл эталонного раствора с концентрацией 0,05 мг/мл в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавляют 10 мл 5%-ного раствора NaOH, 10 мл ацетона и разбавляют дистиллированной водой до метки. Через 10 мин фотометрируют растворы относительно раствора сравнения (см. выше).

Работа 3. *Концентрирование методом ТСХ и флуориметрическое определение родамина 6Ж в технологических растворах и сточных водах*

Краситель родамин 6Ж достаточно интенсивно поглощается в УФ-области спектра и характеризуется молекулярным типом свечения. Флуориметрическое определение родамина 6Ж в технологических растворах и сточных водах затрудняется присутствием органических соединений. Для выделения из смеси и концентрирования родамина 6Ж используют метод ТСХ.

В данной работе предлагается: 1) изучить влияние концентрации ацетона в подвижной фазе на эффективность хроматографического концентрирования родамина 6Ж; 2) исследовать влияние концентрации родамина 6Ж на эффективность его хроматографического концентрирования.

Приборы и реактивы

ТСХ-пластинки.

Флуориметр ЭФ-3М.

Подвижные фазы: а) смесь бутилового спирта, уксусной кислоты, воды (4:1:5); б) смесь бутилового спирта, ацетона, уксусной кислоты, воды в объемных соотношениях 4:1:1:5, 4:2:1:5, 4:3:1:5.

Раствор-"свидетель": ацетоновый раствор родамина 6Ж с концентрацией 10 мкг/мл.

Рабочий раствор для флуориметрического определения, содержащий 0,4 мкг/мл родамина 6Ж.

Выполнение работы

Выбор условий концентрирования. Анализируемый раствор и раствор-"свидетель" хроматографируют, используя подвижные фазы а) и б). Зону родамина 6Ж находят по его желто-розовой окраске. Рассчитывают R_f, число теоретических тарелок N и ВЭТТ и выбирают наиболее эффективную подвижную фазу.

На стартовую линию хроматографической пластинки наносят разные объемы (от 1 до 5 мкл) стандартного раствора родамина 6Ж в ацетоне. Для получения хроматограммы используют выбранную подвижную фазу. После высушивания пластинки оценивают эффективность хроматографического процесса для зон родамина 6Ж с разным его содержанием. Строят зависимость ВЭТТ от концентрации родамина 6Ж.

Концентрирование родамина 6Ж. Пробы анализируемого раствора наносят микрошприцем на ТСХ-пластинки в виде близко расположенных зон (общий объем 50 мл) и проводят хроматографирование. Соскабливают зону родамина и элюируют его в мерную колбу, промывая слой сорбента несколько раз горячей дис-

тиллированной водой до полного обесцвечивания промывных вод. Раствор разбавляют водой до метки.

Флуориметрическое определение родамина 6Ж. Из рабочего раствора готовят шесть стандартных растворов с содержанием родамина 6Ж 0,008; 0,016; 0,024; 0,032; 0,040; 0,048 мкг/мл. Для этого 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл исходного раствора родамина 6Ж вносят в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводят объемы растворов в каждой колбе до метки дистиллированной водой. Измеряют интенсивность флуоресценции (3—5 раз). В качестве первичного светофильтра применяют светофильтр В-1 или ФК-1, вторичного — $В_1$-2 (желтый светофильтр). По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах "интенсивность флуоресценции — концентрация родамина 6Ж".

Измеряют (3—5 раз) интенсивность флуоресценции раствора после концентрирования, по среднему ее значению находят концентрацию родамина 6Ж, используя градуировочный график. Рассчитывают его содержание в анализируемом растворе, учитывая объем раствора, используемый для концентрирования, и объем мерной колбы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беленький Б. Г., Виленчик Л. З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 343 с.
2. *Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.* Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986. 142 с.
3. *Волынец М. П.* Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1974.
4. Высокоэффективная тонкослойная хроматография: Пер. с англ./ Под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1979. 245 с.
5. *Гейсс Ф.* Основы тонкослойной хроматографии. М.: Химия, 1991.
6. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 354 с.
7. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: Пер. с англ. /Под ред. О. Г. Ларионова. М.: Мир, 1991. I ч. — 582 с., II ч. — 375 с.
8. *Детерман Г.* Гель-хроматография: Пер. с нем. /Под ред. А. С. Хохлова. М.: Мир, 1970. 248 с.
9. *Кибардин С. А., Макаров К. А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия, 1978. 125 с.
10. *Кисилев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
11. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985, т.1 — 264 с., т.2 — 280 с.
12. Методические указания к курсовой учебно-исследовательской работе по физико-химическим методам анализа. /Под ред. О. М. Петрухина и Е. А. Кучкарева. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1989. 46 с.
13. Практикум по физико-химическим методам анализа. /Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 245 с.
14. Сборник вопросов и задач по физико-химическим методам анализа (хроматографические методы). М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983. 36 с.

15. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.

16. *Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 287 с.

17. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии: Пер. с англ. / Под ред. В. А. Даванкова. М.: Мир, 1989. 400 с.

18. *Тимербаев А. Р., Петрухин О. М.* Жидкостная адсорбционная хроматография хелатов. М.: Наука, 1989. 288 с.

19. *Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К.* Ионная хроматография. М.:Мир, 1984. 220 с.

20. Хроматография в тонких слоях. Пер. с нем. /Под ред. К. В. Чмутова. М.: Мир, 1965. 508 с.

21. Хроматография на бумаге. Пер. с чешск. /Под ред. М. Н. Запрометова. М.: Издатинлит, 1962. 852 с.

22. Хроматография. Практическое приложение метода. В 2-х частях. Пер. с англ. / Под ред. Э. Хефтмана. М.: Мир, 1966, ч. 1 — 336 с., ч. 2 — 422 с.

23. *Шатц В. Д., Сахартова О. В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 387 с.

24. *Шведт Г.* Хроматографические методы в неорганическом анализе: Пер. с англ. / Под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1984. 254 с.

25. *Шпигун О. А., Золотов Ю. А.* Ионная хроматография. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.

26. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях: Пер. с англ. / Под ред. К. В. Чмутова. М.: Мир, 1980. 245 с.

27. *Колосова И. Ф., Румянцева Н. Д., Слезко Н. И., Тимербаев А. Р.* Хроматографические методы анализа. Учебное пособие /Под ред. О. М. Петрухина. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 86 с.

28. *Сакодынский К. И., Бражников В. В., Волков С. А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.

29. *Хайвер К., Ньютон Б., Сандра П. и др.* Высокоэффективная газовая хроматография. Пер. с англ./ Под ред. Хайверка К. М.: Мир, 1993. 288 с.

30. *Столяров Б. В. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. Учебное пособие, изд. С.-Петербургского ун-та, 1998. 612 с.

ВЫБОР МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Анализ любого объекта начинается с выбора метода анализа, а сама задача выбора метода предполагает понимание аналитической задачи, оценку качества анализа и собственно поиск необходимого метода и затем конкретной методики анализа. То есть прежде чем искать, необходимо по возможности четко представлять, что надо искать, где искать и как искать?

Методы анализа основаны на использовании качественной или количественной связи того или иного свойства вещества с его количеством, и понимание связи особенностей определяемого вещества и принципа анализа сразу же поможет ограничить выбор метода среди большого их числа. На следующем этапе выбора метода четко уясняют, каким требованиям должен удовлетворять метод анализа. При этом рекомендуется выделить прежде всего общие основные требования: чувствительность метода анализа или нижний предел определяемой концентрации целевого компонента, динамический диапазон прибора или интервал измеряемых концентраций, воспроизводимость и правильность метода. Эти требования следует учитывать при анализе любых объектов. Более того, результаты анализа должны быть численно охарактеризованы. Например, предел обнаружения не может быть выражен одним числом, или необходимо предварительно оценить, какая воспроизводимость результатов анализа будет удовлетворительной. Именно характеристики предела обнаружения анализа, воспроизводимости и правильности анализа имеют в виду, когда говорят о качестве анализа.

Далее необходимо учитывать селективность и влияние матричных или основных элементов пробы, если речь идет об определении, например, примесей металлов в пробе.

Другими факторами, учитываемыми при выборе аналитического метода, являются возможность определения одного или одновременно многих компонентов пробы, стоимость анализа, продолжительность анализа, агрегатное состояние пробы и количество пробы, необходимое для анализа, возможность автоматического или дистанционного анализа, возможность выполнения анализа в специализированной лаборатории или в полевых условиях. Очень часто результаты химического анализа становятся важнейшей характеристикой качества продукции и определяют ее стоимость. В этом случае такие характеристики, как воспроизводимость и правильность анализа, прямо определяют экономич-

ность соответствующего производства, а методы анализа и аналитические лаборатории требуется сертифицировать в рамках национальной или международной программы. Значимость тех или иных параметров, характеризующих метод, меняется в зависимости от требований к условиям выполнения анализа, доступности приборов и т. д.

Таким образом, выбор метода или методики анализа — это поиск решения функции от многих переменных или параметров. И в очень редких случаях можно принимать во внимание только одну переменную. Обычно необходимо учитывать несколько переменных: требуемую чувствительность и селективность метода, или стоимость единичного определения и необходимое для анализа количество пробы, или возможность дистанционного определения и стоимость обслуживания автоанализатора и т. д. Как правило, переменные такой функции внутренне взаимосвязаны, и зачастую высказываемое положение о необходимости разработки метода анализа, обладающего одновременно высокой чувствительностью, точностью и избирательностью, свидетельствует лишь о непрофессиональном подходе к делу.

Разработаны различные подходы к поиску решения подобных задач. Простейшее решение возможно для фактически чисто гипотетической ситуации, когда значимым параметром является только один. Но поскольку в большинстве случаев необходимо учитывать несколько параметров, то приходится искать компромиссные решения. Например, поступают так. Требования к методу или методике и условиям ее применения располагают в некоторой последовательности по важности, затем из множества методик отбирают оптимальную по первому, наиболее важному параметру. После этого процедуру поиска повторяют применительно к следующему параметру и так далее. При этом может оказаться, что удовлетворить последующее требование можно, если смягчить предыдущее требование. Выбор облегчается, если вначале задается не жесткое требование, а интервал приемлемых значений параметров. В любом случае только после того, как будут сформулированы требования к методу или методике, можно приступать к собственно поиску.

Теперь рассмотрим вопрос, где и как надо искать нужный метод или методику, т. е. где и как найти необходимую информацию.

Прежде всего определим, что такое информация. В настоящее время под информацией понимаются сведения, которыми обмениваются между собой люди, человек и автомат, автоматические устройства, или клетки биологических объектов, т. е. информация — это любые сведения, которыми обмениваются между собой любые объекты. Соответственно под информатикой понима-

ют область знаний, изучающую структуру, общие свойства информации, вопросы, связанные со сбором, хранением, поиском, переработкой, преобразованием, распространением и использованием формации в различных сферах человеческой деятельности. Следовательно, под химической информацией и информатикой надо понимать процессы получения, организации и распространения химической информации.

В структуре химической информации выделяют первичные источники информации — журналы, патенты, отчеты, диссертации, книги, энциклопедии, справочные издания. Среди русскоязычных журналов, посвященных вопросам аналитической химии, необходимо назвать прежде всего "Журнал аналитической химии" и журнал "Заводская лаборатория". Большая часть информации по аналитической химии публикуется на английском языке в журналах "Analytica Chimica Acta" (Amsterdam, Elsevier Sci Publ. Co.), "Analytical Chemistry" (Washington, American Chem. Soc.), "Analyst" (London, The Royal Soc. of Chem.), "Fresenius Zietschrift fur Analytische Chemie, International Edition" (Berlin, Springer), "Analytical Sciences" (Tokyo, Japan Soc. for Analytical Chem.).

В настоящее время в первичных источниках публикуется настолько большой объем информации, что систематически знакомится с ней по первоисточникам невозможно. Для того, чтобы облегчить поиск информации в первичных источниках используют так называемые вторичные источники информации. Это прежде всего реферативные общенаучные журналы. Первый реферативный журнал по химии — "Chemisches Zentralblatt" появился в Германии в 1830 г. и издавался до 1969 г. В настоящее время в мире издается два общехимических реферативных журнала. Журнал на русском языке "Реферативный журнал — химия" (РЖХим) издает с 1953 г. Всесоюзный институт научно-технической информации Российской Академии наук (ВИНИТИ); реферативный журнал на английском языке "Chemical Abstract's" издается с 1907 г. в США.

Реферативные журналы знакомят читателя с содержанием научных статей, патентов, монографий, материалов конференций, публикуемых в мировой научной литературе. Оба реферативных журнала помещают краткие рефераты первичных источников, публикуемых в более чем 14 тыс. журналов-первоисточниках. Рефераты располагаются по разделам, соответствующим определенной тематике. Рефераты статей, представляющих интерес для читателей разных разделов, дублируются. Для облегчения ретроспективного поиска реферативные журналы снабжаются указателями — предметными, формульными, авторскими. Фактически такие указатели представляют собой третичные источники информации.

Весьма полезны для первоначального знакомства с методами анализа общехимические энциклопедии. В России это "Химический энциклопедический словарь", изданный в 1983 г., и пятитомная "Химическая энциклопедия" (1988—1999 гг.). На английском языке издана десятитомная "Энциклопедия по аналитической химии" (London, Acad. Press, 1995). В этом, во многом уникальном издании подробно описаны методы анализа: принципы и техника анализа, приборное и методическое обеспечение, основные объекты анализа. Статьи сопровождаются ссылками на основные источники.

Имеются также специализированные справочники по разным разделам аналитической химии. Например, в справочнике И. М. Коренмана по органическим реагентам приведены краткие сведения о свойствах и областях применения в неорганическом анализе более 5000 реагентов.

Самостоятельным и важным источником информации по аналитической химии остаются книги, прежде всего серийные издания. Так, институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН издана серия книг по аналитической химии элементов. Каждый том посвящен аналитической химии отдельного элемента или группе близких по свойствам элементов. Этим же Институтом издана серия книг, посвященных реагенту или классу реагентов, в которых приведены сведения о свойствах реагентов и областях применения их в качественном и количественных физических и физико-химических методах анализа.

Есть отечественные монографии, которые посвящены использованию в аналитической химии отдельных, в частности органических реагентов: оксимов, оксихинолина, гетероциклических азотсодержащих азосоединений, дитиокарбаминам, β-дикетонам.

В настоящее время широкое распространение получили электронные базы данных. База данных — совокупность данных, организуемых по определенным правилам, предусматривающим общие принципы описания, хранения и манипулирования данными. По сути, реферативные журналы представляют собой периодически издаваемые базы данных химической информации. С переходом к магнитным носителям общение с базой данных поддерживается компьютером и всемирной электронной сетью.

Прежде чем перейти к следующему вопросу — как искать метод анализа, еще раз уточним содержание понятий "метод анализа" и "методика анализа", поскольку поиск их существенно различается. Методы анализа основаны на использовании тех или иных свойств вещества, которые можно использовать для идентификации и количественного определения этого вещества. Классический гравиметрический метод анализа, например, осно-

ван на измерении массы определяемого соединения. Фотометрический или молекулярный абсорбционный анализ основан на способности веществ поглощать излучение. В основе электрохимических методов анализа лежит измерение электрохимических свойств веществ. Таким образом, классификация аналитических методов основана на использовании в качестве классификационного признака измеряемого свойства вещества. Под методикой же анализа понимают подробное описание последовательности операций анализа: отбор и гомогенизация пробы, концентрирование, если необходимо, определяемого вещества, качественное или количественное измерение интенсивности аналитического сигнала. Методика анализа должна содержать описание всех необходимых для анализа устройств — от пипетки до измерительного прибора. Методики анализа классифицируются по принципу используемого метода, по основному, характеристическому параметру и по области применения. Можно говорить о внутрилабораторной или о внутризаводской методике анализа, отраслевой стандартной методике, государственном стандарте на методику анализа или сертифицированной на международном уровне. Принципиально различным должен быть поиск методики анализа нового технологического продукта, ранее просто не существовавшего, например нового типа сверхпроходящей керамики или нового композиционного материала или же сертифицированной методики анализа бытовой пластмассы. Во всех этих случаях стратегия поиска должна быть существенно иной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия. 1992.
2. *Золотов Ю. А.* Аналитическая химия проблемы и достижения. М.: Наука. 1992.
3. *Шаевич А. Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия. 1981.
4. *Шараф М. А., Иллмэн Д. Л., Ковальски Б. Р.* Хемометрика. Л.: Химия. 1989.
5. *Катеман Г., Пийперс Ф. В.* Контроль качества химического анализа. Челябинск: Металлургия. 1989.
6. *Буйташ П., Кузьмин Н. М., Лейстер Л.* Обеспечение качества результатов анализа. М.: Наука. 1993.
7. *Налимов В. В., Мульченко З. М.* Наукометрия. Изучение развития науки как информационного процесса. М.: Наука. 1969.
8. *Добров Г. М.* Наука о науке. 3-е изд. Киев: Наукова думка. 1989.
9. *Судовцев В. А.* Научно-техническая информация и перевод. Пособие по английскому языку. Учеб пособие. М.: Высшая школа, 1989.
10. *Потапов В. М., Розенман М. И., Кочетова Э. К., Покровский Б. И.* Поиск химической информации. Спавочное руководства по использованию традиционных и компьютерных средств. М.: Изд-во МГУ. 1990.

11. *Коренман И. М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. М.: Химия. 1980.
12. *Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К.* Оксимы. М.: Наука. 1977.
13. *Виноградов А. В., Елинсон С. В.* Оксихинолин. М.: Наука. 1979.
14. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. 1982.
15. *Бырько В. М.* Дитиокарбаминаты. М.: Наука. 1984.
16. *Пешкова В. М., Мельчакова Н. В.* β-Дикетоны. М.: Наука. 1986.
17. *Баркер Ф.* Компьютеры в аналитической химии. М.: Мир. 1987.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
"ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА
ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ НА 1997-2000 ГОДЫ"

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА