



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Химические технологии нефтегазового
комплекса»

Учебное пособие

«Физико-химические методы анализа хи-
мических соединений»
по дисциплине

«Методология научных исследований в отрасли (области знаний)»



Авторы
Жукова И.Ю.,
Собчинский А.И.,
Папина Е.Н.

Ростов-на-Дону, 2017



Аннотация

Учебное пособие предназначено для студентов очной, заочной форм обучения направлений 18.03.01/18.04.01 «Химическая технология»

Авторы

д.т.н., зав. кафедры «ХТ НТК» Жукова И.Ю.

к.т.н., доцент кафедры «ХТ НТК» Собчинский А.И.

инж. кафедры «ХТ НТК» Папина Е.Н.



Оглавление

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	5
1.1 Кондуктометрия	6
1.2 Потенциометрия	10
1.3 Вольтамперометрия	20
2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	35
2.1 Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом.....	35
2.2 Электромагнитный спектр.....	36
2.3 Классификация спектроскопических методов анализа	38
2.4 Абсорбционные методы анализа	39
2.5 Молекулярная спектроскопия	40
2.6 Молекулярно-абсорбционная спектроскопия	42
2.7 Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	49
2.8 Атомно-эмиссионная спектроскопия (пламенная эмиссионная спектроскопия).....	53
2.9 Инфракрасная спектроскопия	55
2.10 Ультрафиолетовая спектроскопия.....	61
2.11 Рентгеновские методы анализа	65
2.12 Масс-спектроскопия	72
2.13 Ядерный магнитный резонанс	74
2.14 Протонный магнитный резонанс (ПМР)	78
2.15 Колориметрия	87
2.16 Нефелометрия	89
2.17 Люминесцентный анализ	90
3. НЕСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	91
3.1 Рефрактометрия	91
3.2 Поляриметрия.....	93
4. Хроматографические методы анализа	96
4.1 Адсорбционная хроматография.....	97
4.2 Распределительная хроматография	99
4.3 Гель-хроматография	102
4.4 Ионнообменная хроматография	102
4.5 Тонкослойная хроматография (ТСХ)	103
4.6 Колоночная хроматография	105
4.7 Хроматографические методы анализа.....	107
5. Методы выделения из объектов основных классов	

веществ	111
5.1 Экстракция.....	111
5.2 Непрерывная экстракция (перфорация).....	115
5.3 Противоточное распределение	116
Список используемой литературы	117

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве, и измерении электрического параметра системы (разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности и др.), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией (специфическими свойствами) раствора, т.е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Основные понятия электрохимии.

Электродный процесс (электрохимическая реакция)

– гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая ***электродным потенциалом***.

Электродный процесс включает две обязательные стадии: массоперенос – доставку вещества к электроду за счет диффузии, миграции (движения ионов под действием электростатических сил) и конвекции и собственно электрохимическую реакцию (разряд-ионизацию).

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи отсутствует, ***электродный потенциал достигает равновесного значения***. В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного – ***электрод поляризуется***.

Электрохимическая ячейка чаще всего состоит из двух или трех электродов (индикаторного или рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени. Электрод сравне-

ния служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Используемый в трехэлектродной ячейке **вспомогательный электрод** (противозлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

- методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия);
- методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);
- методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электро-гравиметрия).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

В данной главе дается краткое описание теоретических основ, аналитических возможностей и применения некоторых электрохимических методов анализа.

1.1 Кондуктометрия

(от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreo - измеряю) - совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности (w) в жидких электролитах, которая пропорциональна их концентрации.

Кондуктометрия нашла широкое применение для исследования растворов, расплавов, твердых и жидких чистых веществ, для количественного анализа - в аналитической химии, а также для автоматизации технологических процессов с использованием разнообразных вариантов кондуктометрии.

Методы кондуктометрии бывают постоянно-токовые и переменнo-токовые. Последние могут быть низкочастотными (частота тока <105 Гц) или высокочастотными (>105 Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и выходными цепями измерительного прибора. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотные методы.

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

Измеряемым аналитическим сигналом в кондуктометрии является электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов.

Различают:

удельную электропроводность (κ) - электропроводность 1 м³ раствора, заключенного между плоскими электродами площадью 1 м² на расстоянии 1 м друг от друга. Единицей измерения является См/м, хотя чаще используются и другие единицы измерения. Например, приборы, измеряющие удельную электропроводность, проградуированы в мкСм/см;

эквивалентную электропроводность (λ) - удельную электропроводность раствора, содержащего 1 моль-экв. вещества, которую рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \kappa / C_N,$$

где C_N – концентрация раствора, моль-экв.

В кондуктометрии необходимо выделить ряд существенных закономерностей.

1. Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении, т.е. когда концентрация становится бесконечно малой, стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему от изменения концентрации электролита, но зависящему только от температуры и природы электролита. Она называется *предельной электропроводностью* и обозначается λ_0 или λ_∞ . Это означает, что в разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов).

Для растворов сильных электролитов область предельного разбавления простирается до концентрации 0,0001 н, а с меньшей погрешностью границей предельного разбавления можно считать концентрацию 0,001 н.

При малых концентрациях зависимость эквивалентной электропроводности сильного электролита от концентрации выражается формулой Кольрауша, но ее нельзя использовать для прогноза, поскольку она носит эмпирический характер:

$$\lambda = \lambda_0 - \alpha \sqrt{C_N}, \quad (1.1)$$

где α – коэффициент, зависящий от природы растворов.

2. Предельная эквивалентная электропроводность λ_0 может быть экспериментально определена интерполяцией зависимости $\lambda - f(CN)$. При бесконечном разбавлении λ_0 раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) катиона и аниона, входящих в состав электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (1.2)$$

Однако, приведенные выше расчеты верны только для разбавленных растворов сильных электролитов/

3. Природа электролита и растворителя оказывают большое влияние на подвижность ионов. Эквивалентные электропроводности подавляющего числа ионов близки друг к другу по величине. Анализ экспериментальных данных показывает, что при 18°C для катионов $\lambda_0 = 5,3 \pm 1,9 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, для анионов $\lambda_0 = 5,5 \pm 2,7 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Исключение составляют ионы H^+ и OH^- , электропроводности которых аномально высоки.

Аномально высокая подвижность ионов H^+ и OH^- обуславливается эстафетным механизмом передачи заряда с участием молекул воды, когда положительно заряженный ион гидроксония H_3O^+ отдает протон H^+ соседним молекулам воды и т.д.

4. Температура анализируемого раствора оказывает существенное влияние на величину удельной электропроводности. В настоящее время не существует способа удовлетворительного описания влияния температуры на электропроводность, что связано с большим влиянием индивидуальной природы растворенных веществ на температурный коэффициент: при повышении температуры на один градус удельная электропроводность раствора в среднем увеличивается на 1 – 2,5%.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямой кондуктометрический метод основан на зависимости электропроводности от концентрации ионов. Используя стандартные растворы, строят графики зависимости $\lambda = f(CN)$, по которым затем находят искомую концентрацию по величине измеренной электропроводности. Однако, электропроводность – величина аддитивная, т.е. равна сумме вкладов всех электропроводящих компонентов системы. Метод используют в аналитических лабораториях лишь для определения некоторых компонентов, например, SO_4^{2-} . Чаще измерение электропроводности проводят для характеристики общего солевого содержания растворов, а также для контроля качества дистиллированной воды, для которой нормой, установленной ГОСТом, является электропроводность не выше 0,005 мСм/см.

Кондуктометрическое титрование – метод анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению электропроводности при титровании. Кондуктометрическое титрование обладает большими аналитическими возможностями. Применение титранта – реагента, способного взаимодействовать только с определенным ионом, повышает селективность метода. В титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, реже окисления – восстановления, комплексообразования.

Изменение электропроводности при титровании изображают графически в виде кондуктометрических кривых (рис.1.1). Вид кривой титрования зависит от природы взаимодействующих электролитов и подвижности ионов в растворе.

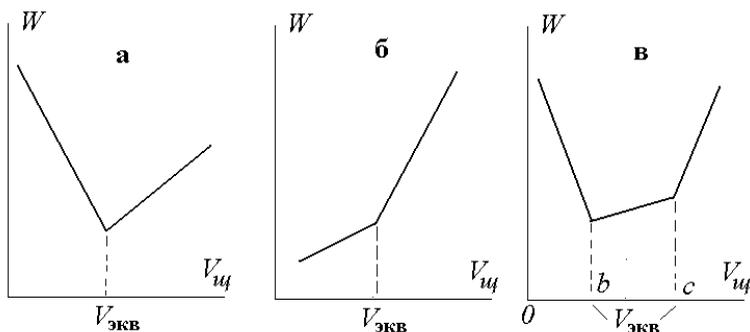


Рис.1.1 - Кондуктометрическое титрование щелочью сильной кислоты (а), слабой кислоты (б) и смеси сильной и слабой кислот (с).

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием электропроводность раствора кислоты будет уменьшаться, так как подвижные ионы H^+ будут заменяться на менее подвижные катионы основания. Уменьшение электропроводности продолжается до тех пор, пока не будет достигнута полная нейтрализация. В точке эквивалентности электропроводность раствора наименьшая, так как в растворе присутствуют только катионы щелочи и анионы кислоты. При добавлении избыточного количества щелочи электропроводность возрастает. По излому кривой титрования (см. рис.1.1 а) определяют точку эквивалентности – эквивалентный объем $V_{щ}$ и рассчитывают концентрацию кислоты, зная концентрацию (нормальность) щелочи $N_{щ}$ и объем кислоты V_K , взятый для титрования:

$$N_K \cdot V_K = N_{щ} \cdot V_{щ} \quad (1.3)$$

При анализе смеси сильной и слабой кислот кривая титрования имеет два излома (рис.2в). По значению b (отрезок Ob) определяют количество щелочи, израсходованное на нейтрализацию сильной кислоты, а по отрезку bc – концентрацию слабой кислоты. Отметим, что в кондуктометрических измерениях используют переменный ток, что предотвращает процессы электролиза, которые могут привести к изменению концентрации электролита в процессе измерений электропроводности.

Преимуществом кондуктометрического титрования является то, что этот метод можно применять для анализа неводных растворов, окрашенных и мутных жидкостей (суспензий и эмульсий), когда невозможно применять цветные индикаторы.

Метод успешно используют при исследовании лекарственных препаратов, представляющих собой многокомпонентные системы, например, веществ кислотного характера (фенобарбитала, сульфадимезина), основного характера (кофеина, амидопирин) и солей слабых оснований (дибазола, папаверин гидрохлорида). На основании измерения электропроводности определяют изменение концентрации электролитов в сыворотке крови при патологических состояниях (удельная электропроводность сыворотки крови в норме при 37^0 равна $6 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹).

1.2 Потенциометрия

В основе *потенциометрических* измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона *практически в отсутствие тока* между индикаторным электродом и электродом сравнения (гальванический элемент), погруженными в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи.

Измеряемое напряжение, таким образом, равно:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} \quad (1.4)$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод – раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы



При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод-раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox, Red – потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1.5)$$

E^0 – стандартный электродный потенциал, В.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (*прямую потенциометрию*), так и для определения

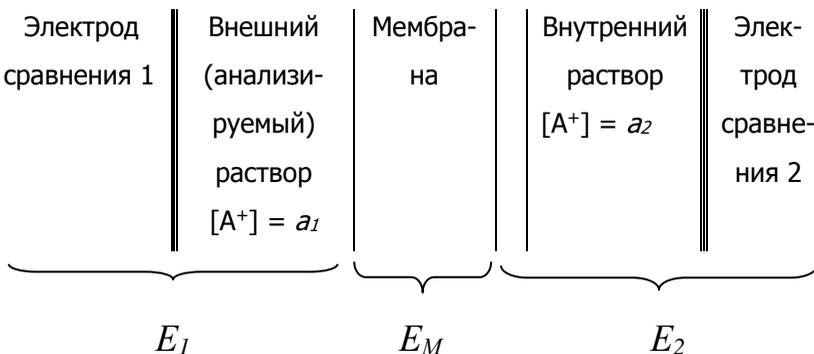
точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: металлические и мембранные (ионоселективные) электроды.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Потенциал мембранного электрода возникает за счет обмена заряженными частицами (ионами) между раствором и мембраной электрода. Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора и обладает способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:



После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^+ , проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы* E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый мембранный потен-

циал E_m :

$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2 \quad (1.6)$$

Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_m = const + 0,059 \lg a_1$$

Если раствор кроме определяемого иона A содержит посторонние ионы K , потенциал ионоселективного электрода описывается *уравнением Никольского* (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = const + \frac{0,059}{n_A} \lg (a_A + k_{A/K}^{пот} a_K^{n_A/n_K} + \dots), \quad (1.7)$$

где $const$ – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E_0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода;

a_A и n_A , a_K и n_K – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно;

$k_{A/K}^{пот}$ – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалопределяющему иону A в присутствии постороннего иона K . Коэффициент селективности можно определить экспериментально, чем меньше его величина, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

В соответствии с природой активного материала мембраны различают: первичные *ИСЭ* - а) электроды с жесткой матрицей – стеклянные; б) электроды с твердой мембраной; *ИСЭ с подвижными носителями* - электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; *сенсibilизированные* (активированные) – газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные)

– электродами второго поколения

Электроды с жесткой матрицей. Стеклянный электрод. Самым известным примером стеклянного электрода является электрод для измерения рН растворов. Он состоит из стеклянного шарика, который является тонкой рН-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂.

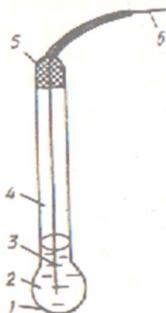
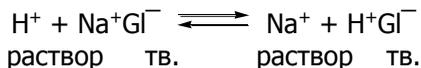


Рис. 1.2 - Стеклянный электрод для измерения рН:

1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор НСl, насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволочка; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определенным значением рН (обычно 0,1 М НСl), насыщенный хлоридом серебра. Внутри помещается серебряная проволочка, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения (рис. 1.1.). Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана.

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl):



Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, т.е. электрод обладает водородной функцией:

$$E = const + 0,059 \lg a_{H^+} = const + 0,059 \lg [H^+] = const - 0,059 pH \quad (1.8)$$

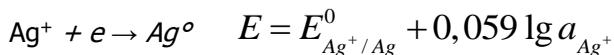
В величину *const* входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регулярной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

Металлические электроды. Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag , Pb , Cu , Cd), это электроды первого рода.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например:



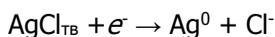
Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt , Au , Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей, окисленной

и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

К электронообменным электродам, кроме металлических, относят водородный и хингидронный электроды.

Электроды сравнения. Электрод сравнения должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора. В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

1.2.1 Прямая потенциометрия (ионометрия)

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

Метод широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический метод часто стали называть ионометрическим методом анализа или ионометрией.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку, непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин.

В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10^{-6} М в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0.05–0.1 мл.

1.2.2 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по изменению потенциала индикаторного электрода при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Виды кривых титрования приведены на рис. 1.3.

Рис. 1.3 - Кривые потенциометрического титрования
 а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;
 в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (E) объем титранта (V) (рис. 1.3 а.). Это так называемая интегральная кривая потенциометрического титрования. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую потенциометрического титрования в координатах $\Delta E / \Delta V$ V (рис. 1.3 б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 1.3 в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ объем титранта, V . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

В методе Грана (рис. 1.3 г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах: $\Delta V / \Delta E$ V . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквива-

лентности с достаточной точностью вследствие линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций, протекающие быстро и количественно.

Кислотно-основное потенциометрическое титрование основано на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется стеклянный электрод. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривые титрования при этом наблюдается несколько скачков).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удается провести в ацетоне.

В окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании наибольшее распространение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т.к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив, поэтому его трудно измерить.

Все большее значение приобретает проведение редокс-титрования в органических растворителях. Одним из таких методов является определение воды по методу Фишера.

Комплексометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (III) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка с цинковым электродом и т.д., а также ртутного электрода. Также используют ионоселективные электроды, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор потенциометрических индикаторов

– потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения конечной точки титрования (так, при титровании железа (Ш) вводят железа(П) в небольшом количестве).

В осадительном потенциометрическом титровании индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону - осадителю.

Например, можно определять галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) на серебряном электроде титрованием нитратом серебра. До точки эквивалентности потенциал электрода зависит от активности галогенид-ионов и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода зависит от активности собственных ионов (электрод I рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. С применением неполяризованных электродов можно провести титрование а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами. Варианты титрования с применением поляризованных электродов (титрование под током): а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титрованием с визуальными индикаторами: отсутствие искажения результатов за счет диффузионного потенциала; нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона; исключение субъективных ошибок за счет инструментального фиксирования конечной точки; возможность анализа мутных и окрашенных растворов; сравнительно легкая автоматизация; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси, в том числе с использованием неводных растворителей. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответ-

ствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

1.3 Вольтамперометрия

Вольтамперометрия – группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр — потенциал индикаторного электрода, меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод.

Электролиз раствора анализируемого вещества в вольтамперометрии проводят, постепенно повышая напряжение и, фиксируя при этом силу тока. В электролитической ячейке используется легко поляризующийся индикаторный электрод (ИЭ) и неполяризующийся электрод сравнения (ЭС). Потенциал электрода сравнения не меняется во времени, следовательно, все значимые электрохимические процессы, связанные с изменением потенциала и силы тока, будут происходить на индикаторном электроде. В качестве индикаторных электродов используют электроды из ртути (стационарные ртутные электроды – висящая ртутная капля или плёночные ртутные электроды), платины, графита, стеклоуглерода. Метод анализа с использованием ртутного капающего электрода называют полярографией. Каломельный электрод или хлоридсеребряный электрод используются как электроды сравнения. Результаты электролиза раствора в вольтамперометрии представляют в виде поляризационных кривых .

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала для твёрдых вращающихся электродов

Вольтамперограммы, полученные с помощью вращающегося или капающего электрода при монотонном изменении (линейной развертке) напряжения, имеют вид, схематически представленный на рисунке 1.4. Участок увеличения тока называют волной. Волны могут быть анодными, если электроактивное вещество окисляется, или катодными, если оно восстанавливается.

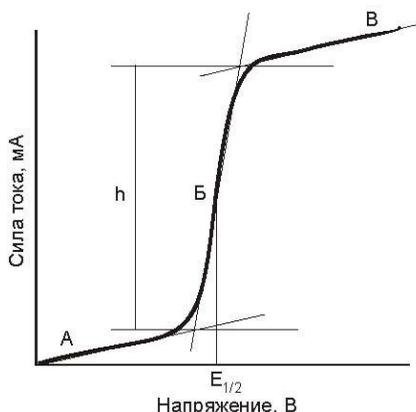


Рис. 1.4 Типичная кривая сила тока – потенциал (вольтамперограмма) при линейной раз-вертке потенциала для вращающегося электрода с постоянной площадью или ртутного каплющего электрода. h – высота волны (предельный диффузионный ток I_d , мкА)

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны, В

На вольтамперограмме можно выделить три участка.

A – *пологий участок*, ток с изменением потенциала изменяется слабо. Небольшой ток, протекающий на начальном участке вольтамперограммы, называется остаточным, значительную часть которого составляет ток заряжения двойного электрического слоя. Величина остаточного тока имеет порядок $\sim 10^{-7}$ А (~ 0.1 мкА).

B – резкий подъём тока за счет электрохимической реакции (диффузионный ток). При увеличении потенциала достигается потенциал, при котором начинается электрохимическая реакция, то есть электроактивное вещество (деполяризатор) начинает разряжаться на поверхности электрода

$M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M^0$ (один из вариантов электрохимической реакции)

Сила тока возрастает, на поляризационной кривой наблюдается резкий подъём, электрод деполяризуется. Концентрация ионов-деполяризаторов (восстанавливающихся или окисляющихся ионов) вокруг электрода резко падает, создается обед-

ненный слой, который пополняется ионами за счет процессов механической конвекции и диффузии. Создаются условия, характерные для стационарной диффузии, поэтому ток называется диффузионным I_d .

В – пологий участок, после завершения электрохимической реакции, ток практически не меняется, предельный диффузионный ток контролируется условиями конвективной (стационарной) диффузии.

Характеристики вольтамперограммы:

1. Предельный диффузионный ток I , мкА. Для вращающихся электродов с постоянной площадью величина предельного диффузионного тока I_d , мкА, и пропорциональная ему высота волны h , мм, линейно зависят от концентрации деполяризатора в растворе:

$$I_d = 0.62FnCD^{1/2}S\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \quad (1.9)$$

где

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

c – концентрация моль/л;

S – площадь поверхности электрода (см^2);

ω – круговая частота вращения электрода (рад/с);

ν – кинематическая вязкость раствора ($\text{см}^2/\text{с}$);

F – число Фарадея (Кл/моль)

Для ртутного капающего электрода аналогичная зависимость описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605nD^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c, \quad (1.10)$$

где n – число электронов;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m – скорость вытекания ртути, мг/с;

c – концентрация ммоль/л

t – время жизни капли ртути, с (2 – 3 с)

2. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В) не зависит от силы тока, а,

значит, и концентрации окисляющегося или восстанавливающегося вещества; характеризует природу деполяризатора и непосредственно связан с величиной E^0 данной окислительно-восстановительной системы:

$$(1.11) \quad E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(D_R \delta_O) / D_O \delta_R$$

где $E_{1/2}$ - потенциал полуволны, В
 δ_O, δ_R - толщина диффузного слоя
 E^0 - стандартный ОБ потенциал системы (В)
 n - число электронов;
 F - число Фарадея, Кл/моль;
 D_R, D_O - коэффициенты диффузии, ;
 T - температура, К;

R - универсальная газовая постоянная, $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{Моль} \cdot \text{К}}$

Форма волны для обратимой электрохимической реакции описывается уравнением:

$$(1.12) \quad E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln I / (I_d - I)$$

где I - ток (мкА) или высота волны (мм) в любой точке восходящего участка вольтамперограммы;

I_d - предельный диффузионный ток (мкА) или высота волны (мм) при 25⁰С на участке потенциалов предельного диффузионного тока;

$E_{1/2}$ - потенциал полуволны (В);
 T - температура, К;

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{Моль} \cdot \text{К}}$$

R – универсальная газовая постоянная,
 n – число электронов;
 F – число Фарадея, Кл/моль.

Потенциал полуволны является качественной характеристикой иона в растворе, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного вольтамперометрического анализа.

Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала на стационарных электродах

На индикаторный электрод с постоянной площадью поверхности подают линейную развёртку потенциала:

$$E_t = E_i \pm vt \quad (1.13)$$

где

E_i – начальный потенциал;

v – скорость развёртки потенциала (0.001 – 0.1 В/с);

\pm – направление изменения потенциала;

t – время электролиза.

Раствор не перемешивают, т.е. созданы условия для линейной диффузии.

Типичная вольтамперограмма с использованием стационарных (невращающихся) электродов приводится на рисунке.

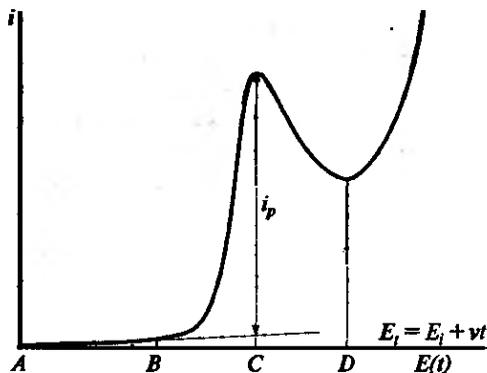


Рис. 1.5 Типичная кривая «сила тока – потенциал» (вольтамперограмма) при линейной развёртке потенциала на электроде с постоянной площадью поверхности; E_i – начальный потенциал,

v – скорость развёртки.

На вольтамперограмме можно выделить три участка.

Участок А-В. Остаточный ток

Участок В-С. Диффузионный ток. При достижении потенциала восстановления (или окисления) электроактивного вещества начинается электрохимическая реакция, ток резко возрастает и достигает максимума (точка С). Практически всё электроактивное вещество в приэлектродном слое подвергается электропревращению.

Участок С-Д. Предельный ток (ток пика). Наблюдается резкий спад силы тока, приэлектродный слой обедняется ионами (веществом), а скорость диффузии недостаточна, чтобы восполнить дефицит вещества (скорость реакции переноса заряда выше, чем скорость диффузии вещества).

При дальнейшем увеличении потенциала ток снижается из-за увеличения толщины обеднённого слоя, его величина определяется скоростью линейной диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода.

1. Ток пика i_p , измеренный в условиях диффузионного контроля описывается уравнением:

$$i_p = 0.4463 \cdot \left(\frac{F^2}{RT} \right)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot v^{1/2} \cdot c,$$

(1.14)

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

n – число электронов, участвующих в реакции;

v – скорость изменения потенциала, В/с;

c – концентрация электроактивного вещества, моль/л;

S – площадь электрода, см^2 .

Из уравнения следует, что i_p линейно зависит от концентрации c , если S , v и D – постоянные величины.

2. Потенциал полувысоты $E_{1/2}$, как и для классической вольтамперограммы, не зависит от силы тока, а, значит, и концентрации окисляющегося или восстанавливающегося вещества; характеризует природу деполаризатора и непосредственно связан с величиной E^0 данной окислительно-

восстановительной системы:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(D_R \delta_O)$$

$$(1.15) \quad E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF}$$

Потенциал максимума на кривой E_{\max} является качественной характеристикой, а высота максимума i_p (ток пика) или h_{\max} (высота максимума) пропорциональны концентрации вещества.

Электроды с постоянной площадью обладают тем преимуществом, что остаточный ток при их использовании на порядок ниже, чем на ртутном капаящем электроде (полярография). Недостатком электродов с постоянной площадью является, то, что их поверхность может загрязняться продуктами электродной реакции, образующимися на поверхности электрода нерастворимый слой, поэтому поверхность электрода обновляют полировкой.

Классификация методов вольтамперометрии:

1. Прямая вольтамперометрия
2. Инверсионная вольтамперометрия
3. Косвенная вольтамперометрия (амперометрическое титрование)

1.3.1 Прямая вольтамперометрия

Методы прямой вольтамперометрии используются для качественного и количественного анализа исследуемого объекта.

Качественный анализ. Потенциал полуволны не зависит от концентрации и является качественной характеристикой вещества. Обычно потенциал полуволны определяют графическим ме-

тодом. Зависимость $\frac{\lg I}{I_d - I}$ является линейной функцией E . Если построить график зависимости E от $\frac{\lg I}{I_d - I}$, получится прямая,

которая пересекает ось абсцисс в точке, где $E = E_{1/2}^0$, т.е. когда

$$\frac{\lg I}{I_d - I} = 0$$

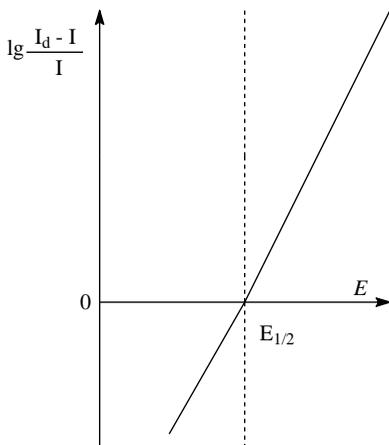


Рис. 1.6 - Графическое определение потенциала полуволны

Однако следует учитывать, потенциал полуволны существенно зависит от ряда факторов:

1. Природа среды
2. Природа анализируемого вещества
3. Концентрация фонового электролита

С учётом перечисленных выше факторов, пользуясь табличными данными можно по значению потенциала полуволны установить наиболее вероятный элемент.

Если в растворе находится несколько веществ, потенциалы полуволн которых различаются на 100 мВ и более, то на вольтамперограмме будет не одна, а несколько волн – по числу восстанавливающихся ионов.

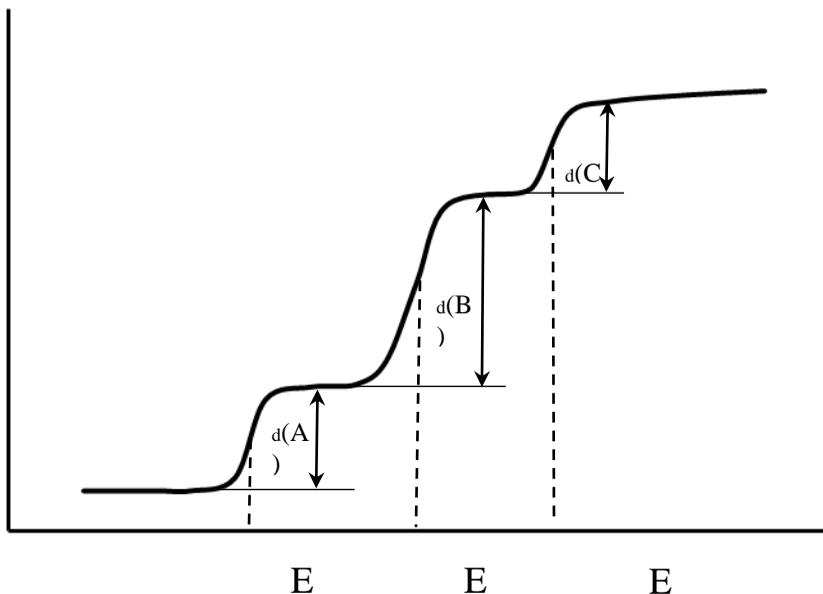


Рис. 1.7 - Вольтамперограмма смеси с тремя электроактивными веществами

Для анализа смесей, содержащих ионы или вещества с близкими потенциалами полуволн, применяют методы дифференциальной вольтамперометрии, использующие кривые с зависимостью

$\frac{dI}{dE} - E$. При этом потенциал полуволны в данных координатах преобразуется в максимум, а ордината в точке максимума пропорциональна силе диффузионного тока и является, таким образом, мерой концентрации вещества.

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

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{max} \sim I_d \sim c \text{ (концентрация вещества)}$$

Дифференциальная вольтамперометрия имеет более высокую разрешающую способность. Это позволяет проводить одновременное определение ионов с близкими значениями потенциалов полуволн в одном растворе.

Например, у таллия и свинца значения потенциалов полуволны различаются на 60 мВ. На интегральной вольтамперограмме оба иона образуют одну общую волну, а на дифференциальных кривых чётко видны два максимума.

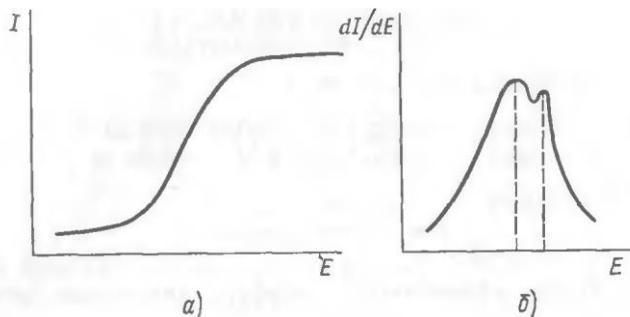


Рис. 1.8 - Полярограмма раствора, содержащего Pb^{2+} и Tl^{+} на фоне 2 М KNO_3

Кроме того, методы дифференциальной вольтамперометрии более точны, так как фиксировать положение максимума и измерять его высоту можно с более высокой точностью, чем определять аналогичные характеристики интегральной вольтамперограммы.

Количественный анализ. Методы количественного анализа в вольтамперометрии основаны на прямой зависимости силы тока (предельного диффузионного I_d при использовании вращающегося электрода и тока пика i_p в случае стационарного невращающегося электрода) от концентрации.

$$I_d \sim c$$

$$i_p \sim c$$

В вольтамперометрии при количественном анализе объекта используют один из трёх методов (способов):

1. метод градуировочного графика;
2. метод стандартных растворов
3. метод добавок

1.3.2 Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)

Сущность метода состоит в предварительном накоплении (выделении) анализируемого вещества на индикаторном электроде электролизом с его последующим анодным электрохимическим растворением при линейно изменяющемся потенциале.

Электролитическое накопление вещества из раствора проводится в течение определенного времени при постоянном потенциале, который выбирается таким образом, чтобы требуемая электродная реакция протекала на предельном токе, а количество компонента, накопившегося за определенное время, было прямо пропорционально его исходной концентрации в растворе. Раствор во время электролиза перемешивается, как правило, с использованием установки с вращающимся дисковым электродом, чтобы улучшить эффективность стадии накопления. Никаких измерений в течение стадии накопления не проводится. По окончании стадии предварительного накопления перед стадией электрохимического растворения выделенного вещества перемешивание раствора прекращают для успокоения раствора. Стадию растворения накопленного вещества осуществляют в неперемешиваемом электролите одним из вольтамперметрических способов, например, вольтамперметрией с линейной разверткой напряжения. Получаемые при этом вольтамперные кривые имеют пик, положение которого характеризует природу вещества, а его высота пропорциональна концентрации вещества в растворе.

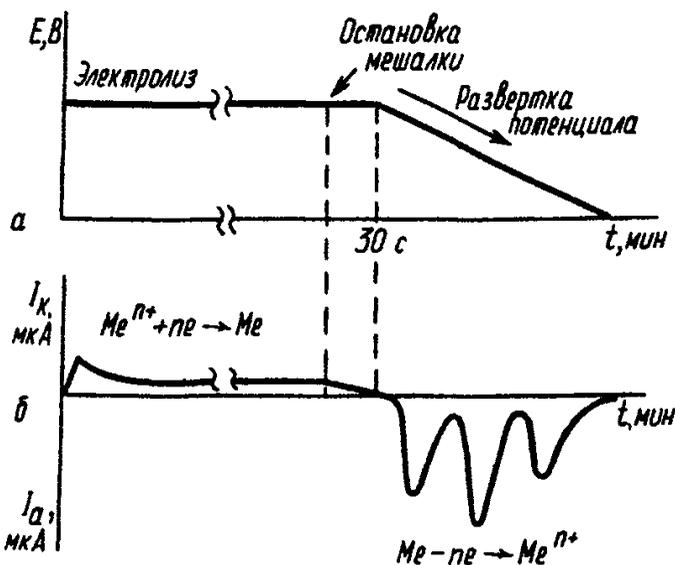


Рис. 1.9 - Развёртка потенциала (а) и изменение тока при регистрации вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде.

Метод инверсионной вольтамперометрии чрезвычайно удобен для анализа смеси веществ. Если в результате электролиза многокомпонентного раствора образуется сложная гомогенная амальгама, то ионизация металлов происходит при потенциалах, соответствующих потенциалам ионизации однокомпонентных амальгам.

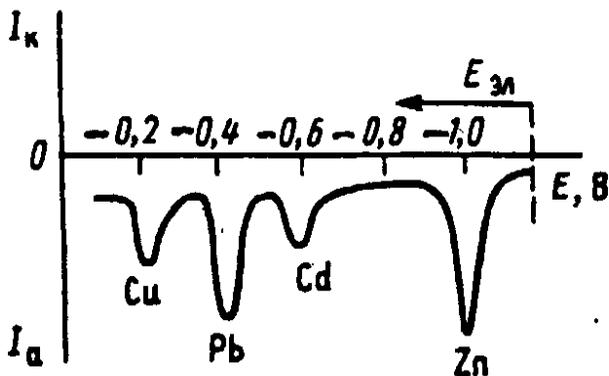


Рис. 1.10 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей 0.5 мкг/л кадмия, 5 мкг/л меди и по 15 мкг/л цинка и свинца (предварительный электролиз проводили при -1.2 В на плёночном ртутно-графитовом электроде в течение 5 минут)

Например, на ртутном электроде удобно проводить определение концентрации смеси катионов некоторых металлов, которые обратимо восстанавливаются в определенной области потенциалов (от потенциала окисления ртути до потенциалов восстановления фоновых катионов) и образуют с ртутью амальгамы.

Накопление определяемых компонентов на электроде необходимо проводить при значении потенциала электрода в более отрицательной области, чем потенциал восстановления самого электроотрицательного металла анализируемой смеси. При этих условиях все анализируемые компоненты восстанавливаются на предельном токе. На анодной вольтамперной кривой раство-

рения накопленных при катодной поляризации компонентов будут представлены пики, отвечающие всем анализируемым компонентам. Причем, в случае протекания обратимых электродных процессов потенциалы пиков растворения каждого металла будут близки к их соответствующим равновесным потенциалам.

Для концентрирования вещества на поверхности электрода могут быть использованы различные способы. К числу основных способов концентрирования можно отнести следующие способы:

1. Электроосаждение металлов в виде амальгамы (на поверхности ртутного электрода или на инертной подложке при одновременном соосаждении атомов ртути) с последующей регистрацией токов анодного растворения металлов.

2. Электроосаждение атомов металла на поверхности подходящего инертного электрода.

3. Адсорбционное концентрирование определяемого вещества.

4. Образование малорастворимого соединения на поверхности электрода.

5. Концентрирование в слое ионообменной мембраны или электроактивного полимера на поверхности электрода.

Стадия предварительного концентрирования элемента и последующая стадия регистрации аналитического сигнала проводятся в одном и том же растворе, что является одним из главных преимуществ инверсионной вольтамперометрии. Кроме этого к несомненным достоинствам метода следует отнести:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических соединений;

- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических соединений уровня 10^{-9} – 10^{-10} моль/л;

- высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;

- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;

Электроды для инверсионного вольтамперометрического анализа

Аналитический сигнал при проведении ИВА анализа формируется за счет процессов, протекающих на поверхности электрода, поэтому очень важен выбор материала электрода и способ обработки его поверхности.

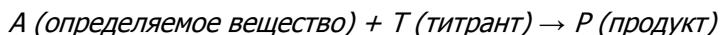
Стационарный ртутный капельный электрод - один из самых популярных электродов в инверсионной вольтамперометрии. Та-

кой электрод состоит из капилляра, соединенного с резервуаром, ртутная капля выдавливается из капилляра и стабилизируется у его устья. Недостаток: с ртутными капельными электродами можно применять только невысокие скорости перемешивания раствора, чтобы избежать сброса капли. Наряду с использованием стационарной ртутной капли нашел применение и вариант *ртутного пленочного электрода*. Тонкий слой ртути наносят на поверхность подходящей подложки (золото, серебро, графит). Сокращение объема ртути на электроде без уменьшения его поверхности, позволяет получить за короткий промежуток времени предэлектролиза амальгаму с более высокой концентрацией металла, а, значит, и понизить на 1-2 порядка предел обнаружения.

Твердые электроды. Использование твердых электродов также получило широкое применение в аналитической практике в тех случаях, когда требуется работа в области положительных потенциалов (где ртутные и ртутно-пленочные электроды не могут использоваться из-за растворения ртути), если металл не образует амальгаму или его растворимость в ртути невелика. Однако при работе с твердыми электродами получение воспроизводимой поверхности часто является основной проблемой для получения воспроизводимых результатов. Среди наиболее часто используемых в практике электроанализа твердых электродов следует назвать платину, золото, электроды из углеродных материалов (графит, углесталл, стеклоуглерод). Диапазон рабочих потенциалов для таких электродов обычно зависит от применяемого растворителя, pH раствора и других компонентов.

1.3.3 Амперометрическое титрование

Метод амперометрического титрования основан на регистрации изменения тока восстановления (окисления) какого-либо из участников химической реакции в ходе титрования:



На электроде устанавливают потенциал предельного тока восстановления (окисления) электроактивного участника реакции: А, Т или Р.

Кривая титрования состоит из двух линейных участков и по положению точки их пересечения на ходят объём титранта, израсходованный на реакцию с определяемым веществом. Вид кривой титрования зависит от того, какой из участников реакции (А,Т или Р) электроактивен при потенциале титрова-

НИЯ.

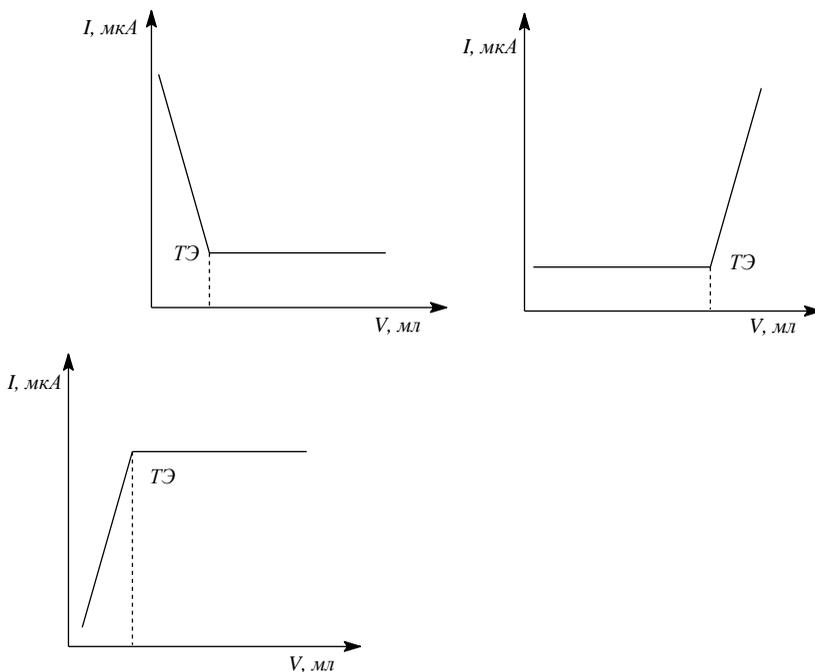


Рис. 1.11 Возможные формы кривых амперометрического титрования:

электроактивно определяемое вещество X (1), титрант Т (2),
продукт реакции Р (3)

В амперометрическом титровании могут быть использованы реакции:

- а. окисления-восстановления
- б. комплексообразования
- в. осаждения

Для выполнения амперометрического титрования в настоящее время в качестве индикаторного электрода используют:

- а. платиновый электрод
- б. графитовый электрод

Электрод сравнения – каломельный или хлоридсеребряный электрод.

Преимущества амперометрического титрования:

1. Амперметрическое титрование характеризуется более высокой точностью и более высокой чувствительностью, чем методы прямой вольтамперметрии.
2. Метод более универсален, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным соединением.
3. Несложное аппаратное оформление. Достаточно иметь миллиамперметр, делитель и источник постоянного напряжения на 1,5-2 В.

Практическое применение.

Вольтамперметрический метод используют для определения целого ряда металлов. Кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, олово, цинк, железо, висмут, уран, ванадий, таллий и другие металлы можно определить в природных и технических объектах при помощи метода вольтамперметрии. При различиях в потенциалах полуволны $\Delta E_{1/2}^0 \geq 0.1 \text{ В}$ возможно количественное определение элементов без их предварительного разделения.

Существенное практическое применение имеет вольтамперметрическое определение анионов (хромат-ионы, иодат-ионы, молибдат-ионы ...).

Многие легко окисляющиеся или восстанавливающиеся органические соединения (альдегиды, кетоны, азо- и нитросоединения) также являются объектами анализа вольтамперметрии.

2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1 Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом

Среди физико-химических методов анализа при исследовании структуры органических веществ наибольший интерес представляют спектроскопические методы анализа.

Они основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое приводит к изменению энергетических состояний электронов и ядер. Изучение электромагнитного излучения привело к двойственному представлению об его природе.

Волновые свойства излучения. Волновыми свойствами электромагнитного излучения объясняют такие оптические явления, как отражение и рассеяние, а также процессы интерференции, дифракции и преломления излучения.

В соответствии с волновой теорией электромагнитное излу-

чение можно охарактеризовать следующими параметрами.

Частота - число колебаний в единицу времени; единицей измерения частоты является герц - Гц, равный одному колебанию в секунду, т.е. $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$. Частота определяется источником излучения и остается неизменной независимо от среды, через которую проходит излучение. Наоборот, скорость распространения зависит как от среды, так и от частоты.

Длина волны λ - расстояние между двумя максимумами или минимумами волны.

В любой другой среде скорость распространения понижается вследствие взаимодействия электромагнитного поля излучения с электронами среды. Поскольку частота излучения неизменна и определяется источником, длина волны должна уменьшаться при переходе излучения из вакуума в другую среду.

Длина волны - параметр, меняющийся у различных видов электромагнитного излучения в очень широких пределах - от $1 \cdot 10^{-12}$ см (рентгеновское излучение) до $1 \cdot 10^5$ см (радиоволны). Вследствие исключительно широкого диапазона длин волн, единицы измерения этой величины очень разнообразны. Для различных видов излучения длины волн выражаются в метрах (м), сантиметрах (см), микрометрах (мкм), нанометрах (нм) или ангстремах (Å). Они связаны между собой следующим образом: $1 \text{ см} = 10^8 \text{ Å} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \text{ мкм} = 10^{-2} \text{ м}$. В СИ ангстрем, как единица измерения длины волны не рекомендуется, но, тем не менее, часто применяется.

Следующим параметром, характеризующим электромагнитное излучение, является монохроматичность, которая свидетельствует о спектральной чистоте электромагнитной волны. Излучение, в котором все электромагнитные волны имеют одинаковую длину или частоту, называют монохроматическим, в отличие от полихроматического излучения, состоящего из волн с различными значениями длины или частоты.

2.2 Электромагнитный спектр

При разложении электромагнитного излучения по длинам волн или по энергиям получим спектр электромагнитного излучения. Распределение интенсивностей поглощения квантов энергии по частотам или длинам волн образует спектр поглощения, а распределение интенсивностей испускания квантов энергии - спектр испускания.

Таблица 2.1. Области электромагнитного спектра излуче-

ния, соответствующие им методы анализа и физические процессы, лежащие в их основе

Область спектра (метод)	Границы длин волн		Физический процесс
	в используемых единицах	в метрах	
Рентгеновская	$10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$	$1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-8}$	Изменение состояний внутренних электронов
Ультрафиолетовая (УФ)	10 - 400 нм	$1 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$	Изменение состояний валентных электронов
Видимая	400 - 750 нм	$4 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-7}$	
Инфракрасная (ИК, КР)	0,75 - 1000	$7,5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	Изменение колебательных
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	10 МГц	$10^1 - 10^{-1}$	Изменение спинов ядер и электро-

Электромагнитный спектр охватывает огромную область длин волн, поэтому для удобства спектр разбивают на несколько областей (табл. 2.1). Для химика-аналитика деление спектра на области особенно важно, потому что взаимодействие излучения с химической системой в каждой из этих областей протекает по различным механизмам и дает разную информацию. Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определение содержания вещества) анализов.

Качественный анализ. Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения максимумов линий (полос) поглощения или испускания в электромагнитном спектре, выраженных в единицах частоты или длины волны. Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации.

Важнейшим показателем компонента спектра при этом является ширина линий (полос). Очевидно, что при значительном ее увеличении, линии различных компонентов могут сливаться (перекрываться), что затрудняет или вообще делает невоз-

возможным их идентификацию.

Идентификацию веществ осуществляют путем сравнения спектров веществ и соединений с эталонными спектрами.

Количественный анализ. Количественный анализ проводят по интенсивности линий спектра вещества или химического соединения. Интенсивность спектральной линии является функцией концентрации вещества, поэтому может использоваться в качестве аналитического сигнала.

2.3 Классификация спектроскопических методов анализа

Спектроскопические методы анализа, как и спектры, можно классифицировать по ряду признаков:

- областям электромагнитного излучения (табл. 2.1);
- характеру взаимодействия излучения с веществом.

По характеру взаимодействия с веществом спектроскопические методы анализа можно разделить на абсорбционную спектроскопию, основанную на поглощении веществом излучения веществом, рис. 2.2, и эмиссионную спектроскопию, основанные на измерении интенсивности излучения, испускаемого веществом под воздействием внешнего энергетического поля.



Рис. 2.1 - Классификация спектроскопических методов анализа

По объекту изучения спектроскопические методы анализа можно разделить на молекулярную и атомную спектроскопию. Название метода начинается с наименования объекта исследования, а затем характера взаимодействия с веществом.

К молекулярно-абсорбционным методам относят фотоколометрию и спектрофотометрию. На поглощении излучения атомами основана атомно-абсорбционная спектроскопия. К молекулярно-эмиссионной и атомно-эмиссионной спектроскопии относят, например, флуориметрию и эмиссионный спектральный анализ,

соответственно.

Разновидностью эмиссионной спектроскопии является молекулярная или атомная флуоресцентная спектроскопия. При воздействии на объект изучения внешнего электромагнитного излучения атом или молекула вещества может излучать вторичное излучение в более длинноволновой области спектра.

Методы, основанные на измерении интенсивности излучения, рассеянного или пропущенного суспензией вещества, классифицируют как нефелометрия и турбидиметрия, соответственно.

Методы, связанные с явлениями поляризации молекул вещества и основанные на измерении эффектов поляризационных взаимодействий, относят к рефрактометрии, интерферометрии и поляриметрии.

Существуют и другие классификации спектроскопических методов анализа.

2.4 Абсорбционные методы анализа

Основные положения и законы абсорбции электромагнитного излучения веществом справедливы для всех областей спектра - от рентгеновского до радиоизлучения. Абсорбционный метод измерения заключается в определении ослабления интенсивности потока излучения при прохождении его через поглощающую среду известной толщины.

Пропустим через поглощающую среду (раствор, газ, плазма и т.д.) параллельное монохроматическое излучение интенсивностью I_0 . После прохождения через поглощающий слой толщиной интенсивность излучения уменьшается до I (рис. 2.2). В слое площадью S и бесконечно малой толщиной dx находится db поглощающих частиц (атомов, молекул или ионов). Если фотон достигнет одной из таких частиц, немедленно последует поглощение. Обозначим общую площадь всех поверхностей частиц, на которых возможен захват фотона, внутри бесконечно малого слоя через dS . Тогда отношение площади захвата dS к общей площади S (dS/S) отражает в среднем вероятность захвата фотона внутри слоя.

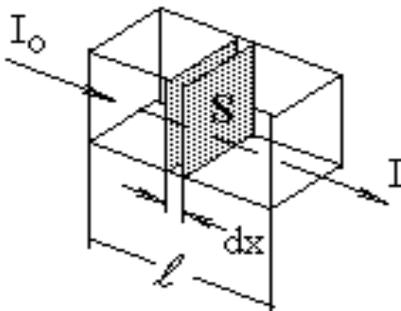


Рис. 2.2 - Изменение интенсивности потока излучения при прохождении через поглощающую среду

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствуют взаимодействия, обладает свойством аддитивности, которое иногда называют законом аддитивности поглощения излучения. В соответствии с этим законом поглощение излучения каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии в растворе нескольких поглощающих веществ каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность.

2.5 Молекулярная спектроскопия

2.5.1 Фотометрический анализ

В данном методе используется поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК- областях 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 приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением, изменением или ослаблением светопоглощения раствора. Цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно закону Ламберта-Бугера-Бера.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.1)$$

$$T (\%) = \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$A = \lg \left(\frac{1}{T} \right) 100 = 2 - \lg T \quad A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon lc, \quad (2.3)$$

где T- пропускание,

A – поглощательная способность вещества в растворе (оптическая плотность).

Аппаратура. Общий принцип измерения состоит в поочередном сравнении интенсивности световых потоков, проходящих через раствор сравнения и фотометрируемый раствор. Поглощение анализируемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения (последнее принято за оптический ноль).

Схема фотометрического однолучевого прибора представлена на рис.2.3.

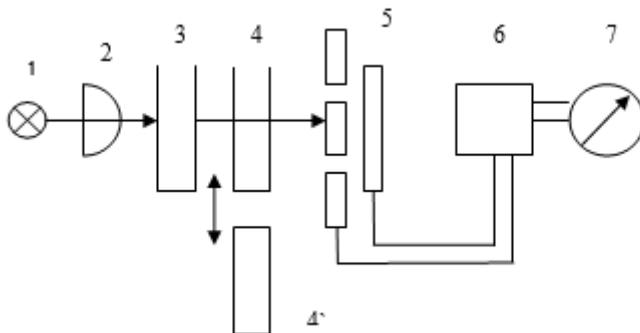


Рис. 2.3 – Фотометрический однолучевой прибор: 1 – источник света; 2 – линза; 3 – светофильтр; 4 – кювета с раствором; 4` - кювета сравнения и с фотометрируемым раствором; 5 – фотоэлемент; 6 – усилитель; 7 – показывающий прибор

Перед выполнением измерений в приборе устанавливается требуемой светофильтр 3. Затем проверяют настройку на электрический ноль. В световой поток устанавливают кювету 4 с раствором сравнения. При этом стрелка показывающего прибора 7 находится в пределах шкалы. Регулируя усиление фототока электронным усилителем 6 стрелку показывающего прибора устанавливают на отметку 100 %-ного пропускания соответствующего

оптическому нулю в данной системе. Затем в световой поток вместо кюветы с раствором сравнения 4 устанавливают кювету с фотометрируемым раствором 4. В этом случае световой поток, прошедший через кювету, меняется в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера. Стрелка показывающего прибора 7 остановится на отметке, соответствующей пропусканию исследуемого раствора.

На шкалах таких приборов наряду с равномерной шкалой пропускания нанесена и логарифмическая шкала оптических плотностей (поглощения).

2.6 Молекулярно-абсорбционная спектроскопия

2.6.1 Основные узлы аналитических приборов

Источники излучения. Основными источниками излучения в абсорбционной спектроскопии являются вольфрамовые лампы накаливания, газонаполненные лампы (водородная и ртутная), штифт Нернста, глобар и лазеры.

Лампа накаливания с вольфрамовой нитью используется в интервале длин волн 350-1000 нм, т.е. в видимой и близкой УФ-областях спектра. В водородной лампе происходит свечение газообразного водорода при разряде в электрическом поле. Ее применяют в интервале длин волн 200-400 нм. В ртутной лампе электрический разряд происходит в парах ртути. Возбужденные атомы ртути испускают спектр, в котором преобладает излучение с длинами волн 250-340 нм.

Сплошное ИК-излучение получают от инертного твердого тела, нагреваемого электрическим током до 1500 °С. В глобарах используется стержень из карбида кремния, который при нагревании излучает энергию в области 4000-200 см⁻¹. Штифт Нернста представляет собой стержень, спрессованный из оксидов редкоземельных металлов, который дает ИК-излучение в интервале 13000-4000 см⁻¹.

Лазер служит источником монохроматического излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Лазерное излучение обладает уникальными свойствами - монохроматичностью и когерентностью. Благодаря когерентности, поток лазерного излучения мало расходится, что позволяет концентрировать большое количество энергии на небольшой мишени, находящейся даже на значительном расстоянии.

Монохроматизаторы. Для увеличения чувствительности и точности спектрофотометрических

определений используют излучение с длинами волн, которые максимально поглощаются анализируемым образцом. Для этой цели перед кюветой с анализируемой пробой помещают монохроматизаторы. Эти устройства способны избирательно пропускать узкую полосу излучения, поступающего от источника излучения.

При конструировании монохроматизаторов используют различные оптические явления: поглощение излучения, интерференцию, дисперсию и т.д. Наибольшее распространение в практике абсорбционной спектроскопии имеют приборы, в которых в качестве монохроматизаторов применяются светофильтры и призмы.

Известно несколько типов светофильтров. В зависимости от вида оптического явления, используемого для монохроматизации излучения, применяют абсорбционные и интерференционные светофильтры. Эффективность светофильтра определяется полушириной максимума пропускания, т.е. шириной полосы в единицах длин волн при интенсивности, равной половине максимальной (рис. 2.4).

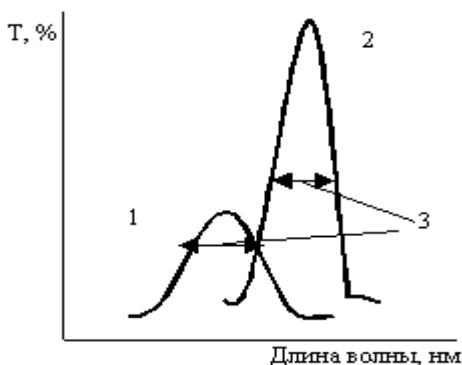


Рис. 2.4 - Сравнение пропускной способности светофильтров:

- 1 – зеленый стеклянный абсорбционный; 2 – интерференционный светофильтр;
- 3 – полуширина полосы пропускания свето-фильтра

Абсорбционные светофильтры. В качестве светофильтров применяют цветные стекла или окрашенные пленки. Полуширина максимума пропускания светофильтров лежит в интервале 20-50 нм. Светофильтры подбирают таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания

(минимуму щения) светофильтра (рис. 2.5). Эти условия теоретически обеспечивают максимальную чувствительность и воспроизводимость ределений. Практически светофильтр подбирают экспериментально таким образом, чтобы абсолютное значение или разность оптических плотностей двух стандартных растворов получалась максимальной. Эти условия теоретически обеспечивают мальную чувствительность и воспроизводимость определений.

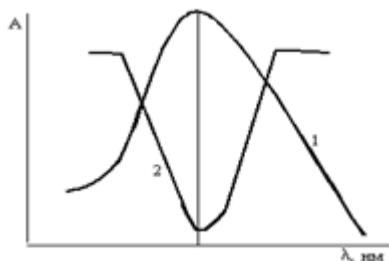


Рис. 2.5 - Спектр поглощения анализируемого раствора (1) и светофильтра (2)

Интерференционные светофильтры. Действие таких светофильтров основано на получении относительно узких полос излучения вследствие оптической интерференции. Они состоят из слоя прозрачного диэлектрика (фторид кальция или фторид магния), помещенного между двумя стеклянными пластинами, внутренняя поверхность которых покрыта отражающим металлом (серебро), рис. 2.6 Толщина слоя диэлектрика, определяющая длину волны выходящего излучения, строго контролируется. Если поток параллельного пучка света пересекает эту систему перпендикулярно поверхности, часть излучения проходит через первый металлический слой, в то время как другая часть отражается. Металлический слой отражает примерно половину падающего на него излучения, пропуская остальное.

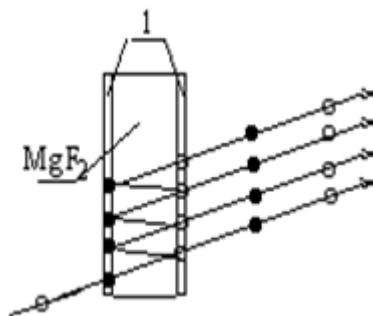


Рис. 2.6 - Схема интерференционного светофильтра: светлые кружки – гребни волн; темные – впадины

Прошедшее через первый металлический слой излучение разлагается на втором металлическом слое. Часть его выходит из светофильтра, а другая подвергается повторному отражению. Если отразившееся после повторного разложения излучение будет совпадать по фазе с входящим излучением с той же длиной волны, произойдет усиление излучения, в то время как большинство других волн, находящихся в противофазе, гасится, т.е. будет наблюдаться интерференция.

Интерференционные светофильтры обладают более узкой полосой пропускания по сравнению с абсорбционными – 10 нм.

Действие фотоэлементов основано на явлении фотоэффекта. Сущность его заключается в выбивании электронов с поверхности различных тел под действием излучения. Фотоэффект подчиняется следующим закономерностям:

- фотоэффект наблюдается только в том случае, если энергия фотона будет больше работы выхода электрона с поверхности металла. При этом существует порог фотоэффекта, когда энергии фотона недостаточно для сообщения электрону кинетической энергии равной mv^2 ;
- сила фототока i прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент излучения (закон Столетова) $i = k \cdot I$.

Тогда логарифм отношения интенсивностей излучения падающего на кювету I_0 и прошедшего через нее I будет равен логарифму отношения фототоков \dot{I}_0 и \dot{I} соответственно:

$$\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{i_0}{i} = A \quad (2.4)$$

Таким образом, измеряя силу фототоков на входе и выходе из кюветы, можно определить оптическую плотность растворов.

2.6.2 Качественный анализ

Наибольший интерес, с точки зрения качественного анализа, представляют собой колебательно-вращательные спектры органических и неорганических соединений, которые находятся в инфракрасной области электромагнитного излучения.

Экспериментальными исследованиями установлено, что различные молекулы, содержащие один и тот же тип валентной связи или одинаковые функциональные группы, имеют в ИК-области спектра одни и те же полосы поглощения при определенных частотах, которые называют характеристическими. Характеристические частоты позволяют по ИК спектру установить наличие определенных групп атомов в молекуле и тем самым судить о качественном составе веществ. Например, CO_3^{2-} поглощает при 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} - при 1130 см^{-1} , NO_3^- - 1380 см^{-1} , а NH_4^+ при 3300 см^{-1} и т.д. Наибольшее применение ИК спектроскопия получила для анализа органических веществ. К настоящему времени изучены и сведены в соответствующие атласы инфракрасные спектры более чем 20000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение качественного анализа. В некоторых случаях качественный анализ может быть выполнен простым сопоставлением спектра анализируемого вещества и «подозреваемого» соединения.

Электронные спектры поглощения для целей качественного анализа используются значительно реже, чем вращательно-колебательные спектры. Трудность расшифровки таких спектров состоит в том, что они представлены небольшим числом широких полос поглощения, перекрывающих друг друга. Однако по электронным спектрам иногда удается провести достаточно эффективный анализ состава некоторых органических растворителей и хромофоров.

2.6.3 Количественный анализ

Многие неорганические и органические вещества поглощают электромагнитное излучение в видимой и УФ-областях спек-

тра, что делает возможным их количественное определение. Но поглощающие излучение соединения можно определять после взаимодействия их с органическими реагентами. Для определения области длин волн, в которых поглощает анализируемое вещество, снимают спектры поглощения или пропускания. Затем на фотокolorиметре или спектрофотометре устанавливают с помощью монохроматизаторов требуемый диапазон длин волн или длину волны и выполняют измерения оптической плотности или прозрачности. Прямым измерением невозможно определить концентрацию анализируемого раствора вследствие того, что не для всех окрашенных соединений известна величина молярного коэффициента поглощения, который также может изменяться в зависимости от условий проведения реакции между определяемым веществом и органическим реагентом. Поэтому в анализе используют различные методы определения концентраций.

Метод градуировочного графика. Этот метод является наиболее распространенным и точным при проведении количественных фото- и спектро- фотометрических измерений. Для определения содержания вещества готовят не менее трех серий из пяти - восьми стандартных растворов с концентрациями, отличающимися друг от друга более чем на 30 %. При этом руководствуются следующими основными положениями:

- интервал концентраций стандартных растворов должен охватывать область возможных изменений концентрации анализируемого раствора;
- градуировочный график в исследуемом диапазоне концентраций должен быть линейным.

Рабочие растворы готовят внесением заданных объемов стандартного раствора и реагентов для получения окрашенных растворов в мерную колбу. Доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют оптические плотности стандартных растворов относительно растворов сравнения. В качестве растворов сравнения используют дистиллированную воду или растворы реагентов, используемые при проведении анализа. Измеренные величины оптических плотностей стандартных растворов наносят на график зависимости оптической плотности от концентрации. Через полученные точки проводят прямую так, чтобы выше и ниже ее находилось приблизительно равное количество точек. Полученная линейная зависимость оптической плотности от концентрации, называется градуировочным графиком (рис. 2.7). Периодически (не менее трех-четырёх раз в месяц) проверяют градуировку по двум – трем стандартным свежеприготов-

ленным растворам.

Из колбы с анализируемым раствором отбирают аликвоту и вносят в мерную колбу, добавляют реагенты для получения окрашенных растворов. Доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой.

Измерив оптическую плотность анализируемого раствора A_x , по графику определяют концентрацию анализируемого вещества C_x (рис. 2.7).

Недостаток описываемого способа построения градуировочного графика заключается в субъективном характере проведения прямой через экспериментальные точки, который устраняется при использовании методов регрессионного анализа.

Рис. 2.7 - Градуировочный график

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов. Для определения концентрации вещества из мерной колбы отбирают аликвотную часть анализируемого раствора и переносят в мерную колбу. В колбу вносят реагенты для получения окрашенных растворов, затем дистиллированной водой доводят уровень раствора до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность A_x . Аналогичным образом готовят два – три стандартных раствора, измеряют их оптические плотности и полученные величины оптических плотностей усредняют $A_{ст}$. Концентрации стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы величины оптических плотностей анализируемого и стандартного растворов отличались на 0,1-0,2.

Запишем уравнения основного закона светопоглощения для растворов:

- анализируемого

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x,$$

(2.4)

- стандартного

$$A_{cm} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{cm}.$$

(2.5)

Учитывая, что толщина поглощающего слоя и величина молярного коэффициента поглощения в данной методике измерений есть величины постоянные, вычисляем концентрацию анализируемого раствора.

Метод сравнения приме- няют при однократных опреде-

лениях и соблюдении основного закона светопоглощения.

Метод добавок. Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения. Определение концентрации этим методом основано на сравнении оптических плотностей анализируемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок обычно применяют для устранения мешающего влияния посторонних примесей при определении малых количеств различных элементов и в ряде случаев для оценки правильности фотометрического определения. Этот метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения. Концентрацию элементов можно установить несколькими способами

1. Определение концентрации расчетным способом. Для определения концентрации вещества C_x в мерную колбу вносят аликвотную часть анализируемого раствора объемом V_x . В такую же колбу вносят аликвотную часть анализируемого раствора и стандартный раствор концентрацией $C_{ст}$ и объемом $V_{ст}$. В колбы вносят реагенты для получения окрашенных растворов, затем дистиллированной водой доводят уровень раствора до метки и перемешивают.

Для построения градуировочного графика приготавливают серию стандартных растворов и измеряют их оптическую плотность по отношению к —нулевому раствору, строят график $A - C$ (рис. 2.7), и по графику определяют искомую концентрацию.

Идентификация органических растворителей по спектрам пропускания ультрафиолетового излучения.

Идентификацию органических растворителей можно провести по границе пропускания ультрафиолетового излучения. Спектры пропускания в координатах оптическая плотность - длина волны ($A - C$ Спектры пропускания растворителей снимают в интервале длин волн от 250 до 350 нм, измеряя оптическую плотность растворителей через каждые 2 нм. По началу пропускания излучения определяют природу органического растворителя - для бензола начало границы пропускания 281, толуола - 291, дихлорэтана - 267, амилового спирта - 325 нм.

2.7 Атомно-абсорбционная спектроскопия

2.7.1 Основные положения метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) - аналитический метод определения содержания элементов, основанный на поглощении слоем невозбужденных свободных атомов ана-

лизируемого элемента, находящихся в газообразном состоянии (низкотемпературная плазма или атомный пар), излучения с частотой, равной частоте резонансного перехода определяемого элемента. Селективно поглощая излучение, газообразные атомы возбуждаются, в результате чего интенсивность проходящего излучения уменьшается согласно основному закону поглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера). Величина оптической плотности слоя газообразных атомов прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц - атомов определяемого элемента в атомизаторе. При постоянных условиях атомизации концентрация атомов в плазме прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе. Таким образом, оптическая плотность связана с концентрацией определяемого элемента соотношением:

$$A = kCl, \quad (2.6)$$

где k - атомный коэффициент поглощения излучения свободными атомами, который зависит от природы поглощающего атома и энергии фотона;

l - толщина поглощающего слоя;

C - концентрация.

Так как подавляющее большинство атомов в плазме находится в невозбужденном состоянии, то величина атомных коэффициентов поглощения достигает 10^8 , что примерно на три порядка выше молярных коэффициентов поглощения в молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Это обуславливает низкие абсолютные и относительные пределы обнаружения элементов методом ААС: 10^{-12} - 10^{-14} г и 10^{-7} - 10^{-10} г, соответственно.

По производительности и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб ААС значительно превосходит такие классические методы, как титриметрические, спектрофотометрические и электрохимические. ААС отличается высокой селективностью и чувствительностью. С помощью ААС можно определять большое число элементов (~ 70) при относительно низких пределах обнаружения.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы в анализе почти любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определять небольшие содержания элементов. Атомно-абсорбционный метод используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т.д.) на свинец, ртуть, висмут и другие элементы.

2.7.2 Основные узлы приборов для атомно-абсорбционного анализа

Принципиальная схема установки атомно-абсорбционной спектроскопии приведена на рис. 2.8. Источником излучения является обычно лампа с полым катодом 1, содержащим определяемый элемент. Излучение лампы с полым катодом поступает на обтюратор 2, который разделяет его на основной луч и луч сравнения. Основной луч проходит через атомизатор 3, а луч сравнения в обход его. Далее оба луча попеременно через полупрозрачное зеркало 4 направляются на монохроматизатор 5. Интенсивность излучения основного луча и луча сравнения поочередно (благодаря сдвигу по фазе) измеряется с помощью фотоумножителя 6. С помощью микропроцессора из интенсивности основного излучения вычитается интенсивность луча сравнения и рассчитывается оптическая плотность.

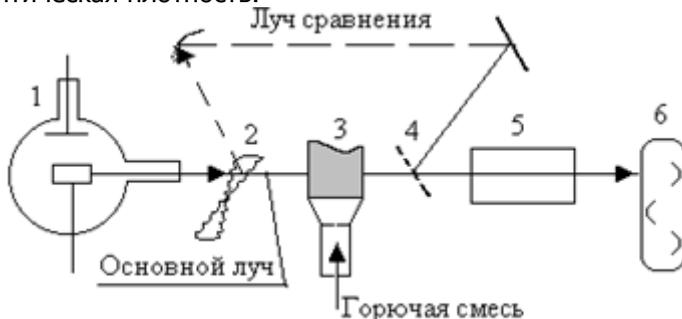


Рис. 2.8 - Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:
1 - источник излучения; 2 – обтюратор; 3 - пламя; 4 – полупрозрачное зеркало;
5 - монохроматизатор; 6 - приемник света

Катод лампы 1 изготавливают в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением ($\sim 10^2$ Па). Катоды, изготовленные из элементов с относительно низкими температурами плавления, легко разрушаются. Для определения таких элементов используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. Лампа питается током от высокопоточного выпрямителя - стабилизатора

тора, дающего напряжение 500 - 600 В с колебаниями, не превышающими сотых долей процента.

Пары материала катода и других веществ, находящихся на внутренней поверхности катода, попадают в плазму вследствие катодного распыления и испарения в процессе разряда при 200 - 300 В и 5 - 30 мА. В спектре свечения при температуре около 800 К в полом катоде наблюдаются резонансные частоты этих элементов.

Анализируемое вещество в виде раствора подается в пламя горелки 3, где при 2000 - 3000° С происходит испарение растворителя и атомизация пробы. Для атомизации веществ в ААС используют пламя различных типов: воздух - ацетилен, воздух - пропан, динитрооксид азота - ацетилен, а также электротермические атомизаторы. При поступлении анализируемого образца в пламя происходит улетучивание или сгорание растворителя и термическое разложение твердых веществ образца на газообразные атомы. Большинство газообразных атомов в пламени находится в основном состоянии и лишь небольшая часть возбуждается. Так, при 2500 К лишь 0,02 % атомов натрия находится в возбужденном состоянии. Невозбужденные атомы поглощают характерное для них излучение, испускаемое лампой с полым катодом, который содержит определяемый элемент.

Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелки имеют специальную конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5 - 10 см).

В качестве монохроматизаторов применяют призмы или дифракционные решетки, а интенсивность излучения регистрируют с помощью фотоэлементов или фотоумножителей.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

Зависимость оптической плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности вызываются несколькими причинами. Наиболее существенные из них: нестабильность работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения и др.), немонохроматичность линий испускания, образование в пламени различных соединений

определяемых элементов с кислородом или сопутствующими элементами и т. д. В практике анализа для определения концентрации обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

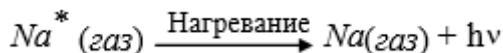
2.8 Атомно-эмиссионная спектроскопия (пламенная эмиссионная спектроскопия)

2.8.1 Основные положения метода

Атомно-эмиссионный метод анализа основан на испускании ультрафиолетового или видимого излучения возбужденными газообразными атомами. В качестве источника возбуждения в рассматриваемом методе используют пламя горючих газов пропана или ацетилена в смеси с воздухом и кислородом. Температура пламени в зависимости от состава горючей смеси может поддерживаться в интервале 900 – 3000⁰ С. В указанном интервале температур возможно определение щелочных, щелочноземельных и ряда легко возбудимых элементов (*Cu, Ag, В* и др.). Данным методом невозможно определение трудновозбудимых элементов, таких как *W, Zr, Hf* и др., которые определяются при использовании в качестве источника возбуждения электрической дуги и искры. Предел обнаружения щелочных и щелочноземельных элементов достигает 10⁻⁷ % (по массе). Для большинства других элементов пределы обнаружения на несколько порядков выше.

Важное достоинство пламени как источника атомизации - высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений.

По технике эксперимента атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия близки. В обоих методах для выполнения анализа необходимо анализируемый объект перевести в раствор, получить аэрозоль из исследуемого раствора. Затем испарить в пламени впрыскиваемую пробу до образования твердых частиц анализируемого вещества. Небольшая часть газообразных атомов, находящихся в пламени, возбуждается. Возбужденные атомы быстро возвращаются в основное состояние, испуская ультрафиолетовое или видимое излучение:



Измеряемая с помощью детектора (фотоэлемента) интенсивность излучения прямо пропорциональна концентрации элемента в образце. Для определения концентрации обычно применяют метод градуировочного графика. Отклонение от линейной

зависимости при высоких концентрациях определяемого элемента может быть связана с эффектом самопоглощения излучения невозбужденными атомами, а при низких концентрациях - с ионизацией атомов ($Me = Me^+ + e^-$). Если состав анализируемого вещества неизвестен или отличается от состава стандартных растворов, используемых для градуировки, рекомендуется использовать метод добавок.

Основными ограничениями метода является необходимость переведения анализируемых объектов в раствор, достаточно сильное влияние матричных эффектов и, как правило, одноэлементность анализа. Кроме того, необходимо учитывать собственное излучение пламени.

2.8.2 Основные узлы пламенного анализатора жидкости (ПАЖ)

Схема пламенного анализатора жидкости представлена на рис.2.9. Устойчивое спокойное пламя, имеющее низкое фоновое излучение, образуется в горелке 3 с предварительным смешением. Факел пламени смеси природного газа с воздухом синеволетовый, в нем различают два конуса: внешний, почти бесцветный и внутренний, более яркого сине-зеленого цвета. При использовании горелки смешение образца 1 и двух горючих газов происходит перед их поступлением в пламя. Особенностью этой горелки является то, что в пламя попадают только мелкие частицы распыленного раствора 2, а крупные задерживаются специальным фильтром.

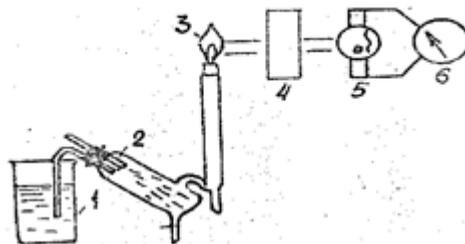


Рис. 2.9 - Основные узлы пламенно-эмиссионного фотометра:

1- анализируемая жидкость (образец); 2- распыленный раствор; 3- горелка; 4 – монохроматизатор; 5 – фотоэлемент; 6 - гальванометр

Оптическая система и детектор. Для выделения излучения определенной спектральной области в приборах устанавливают монохроматизаторы 4. Излучение, попадая в фотоэлемент 5, преобразуется в электрический ток, который измеряется гальванометром 6 либо сразу, либо после предварительного усиления. Обычно приборы такого типа применяют для определения натрия и калия, реже кальция. Большинство современных приборов имеет в качестве монохроматизатора призму или дифракционную решетку, узкую входную щель для лучшего разрешения спектральных линий и чувствительные детекторы. Использование таких приборов способствует устранению мешающего влияния посторонних элементов при анализе.

2.9 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасное излучение находится между видимой и микроволновой частью электромагнитного спектра. Наибольшее применение для анализа нашла его ограниченная часть, находящаяся между 4000 и 650 см^{-1} ($2,5$ - $15 \mu\text{м}$). Однако в последнее время все большим становится интерес к ближней ИК-области (15000 - 4000), так и особенно длинноволновой (700 - 200 см^{-1}).

Наибольшее применение ИК-спектроскопия находит в определении структуры органических соединений. Изучение структуры оказывается возможным, благодаря особенностям взаимодействия инфракрасного излучения с веществом. Энергия квантов инфракрасного излучения значительно ниже интервалов между электронными энергетическими уровнями, поэтому состояние электронной оболочки при поглощении инфракрасных лучей не изменяется.

Поглощение ИК излучения вызывает изменения либо длин связей, либо углов между связями. Это говорит о том, что в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определенная связь или искажаться определенный угол между связями.

Колебания, которые заключаются в изменении (положительном или отрицательном) длины связи между связанными атомами и не сопровождаются отклонением от межъядерной оси, называются валентными, а колебания, при которых атомы смещаются с межъядерной оси, называются деформационными (рис. 2.10). Растяжение связи приводит к увеличению расстояния между двумя ядрами, соединенными химической связью.

Рис. 2.10 - Валентные ν (а) и деформационные (б)

колебание атомов

Частоту валентных колебаний можно рассчитать по уравнению Гука:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (2.7)$$

где ν – частота колебаний (более точно – волновое число, см^{-3});

c – скорость света;

K – силовая постоянная связи;

m – приведенная масса системы, вычисляемая через массы атомов.

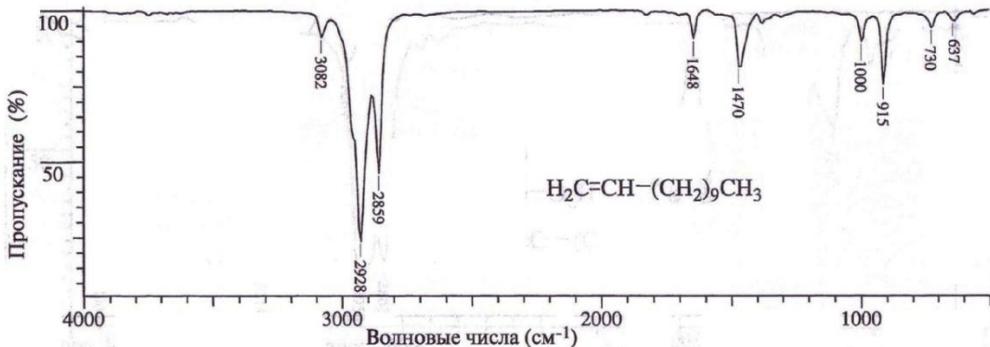


Рис. 2.11 - ИК-спектр додецена-1

Схема устройства спектрометра представлена на рисунке:

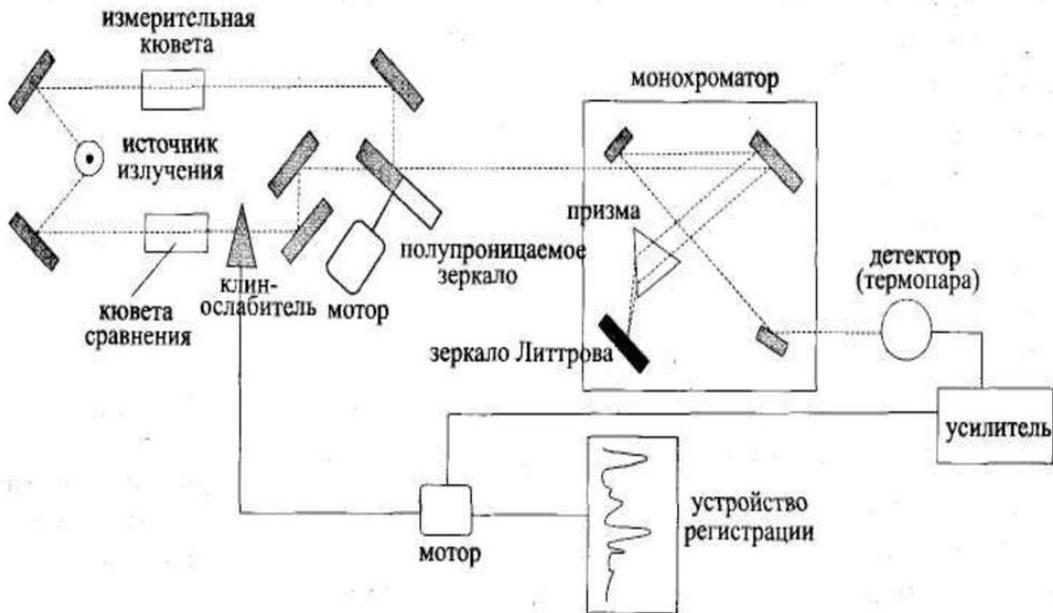


Рис.2.12 - Схема устройства ИК-спектрометра

В таблице приведены частоты характеристических колебаний с участием атома водорода:

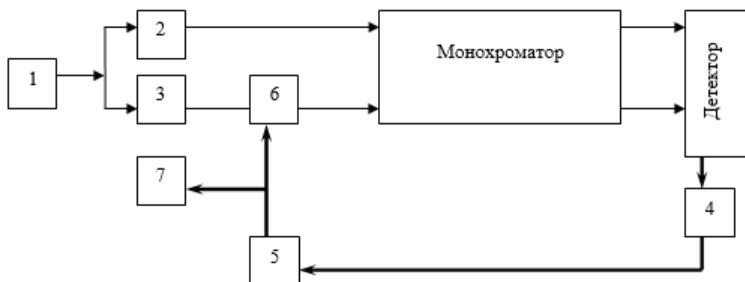
Таблица 2.2 - частоты характеристических колебаний с участием атома водорода:

Группы	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
R(OH)	3620 ± 50	c	$\nu(\text{OH})$ в неассоциированных молекулах при концентрации $< 0,01$ м/л
	3500 ± 50	c	В димерах
	3300 ± 100	c	В полиассоциатах, широкая расплывчатая полоса
	3500 ± 100	c	ВМС типа О-хлорфенола, резкая полоса, при разбавлении почти не меняется

	2950 ± 250	сл	ВМС типа салицилового альдегида, широкая расплывчатая полоса, при разбавлении не меняется
(R)NH ₂	~3500	сл	Обычно две полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, соотношение между ними: $\nu_{\text{s}} = 0,876\nu_{\text{as}} + 345$
(R)NH ₂	~3400	Ср	
	1600 ± 40	Ср	$\delta(\text{NH}_2)$
(R) ₂ NH	3330 ± 20	Сл	$\nu(\text{NH})$
(R)NH ₃ ⁺	~3000	С	Две полосы в указанной области ν_{as} и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ - широкие
(R) ₃ NH ⁺	2500 ± 200	С	$\nu(\text{NH})$ широкая полоса вступает в резонанс Ферми с обертонами
≡CH	~3300	ср	$\nu(\text{CH})$
	650 ± 50	ср	$\delta(\text{CCH})$
=CH ₂	~3085	ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	~2975	ср	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	~420		$\delta(\text{CH}_2)$
	~910	с	$\pi(\text{CH}_2)$
R-CH ₃	2960 и 2870	с, ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
R-CH ₂ -R	~2925 и 2850	с, с	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

с- сильная, ср – средняя, сл – слабая, п – переменная

2.9.1 Аппаратурное оформление



Тонкие стрелки – это пути световых пучков

Жирные – механические или электрические связи

Рис. 2.13 Упрощенная схема двухлучевого инфракрасного спектрофотометра: 1 – лампа (источник ИК-излучения); 2 – образец; 3 – вещество сравнения; 4 – электронный усилитель сигналов, поступающих от детектора; 5 – двигатель, приводящий в движение attenuator луча сравнения (6); 7 – самописец.

В двухлучевом приборе один из лучей проходит через кювету с исследуемым образцом, а другой через кювету с образцом сравнения.

Это позволяет измерять разностные спектры, т.е. разности между спектральными характеристиками двух материалов. Образец, представляющий собой чистое вещество, сравнивается с воздухом; если же записывают спектр раствора, веществом для сравнения служит чистый растворитель.

Принцип работы:

1) источник (в самом простом случае представляет собой сопротивление, нагреваемое электрическим током до накаливания) дает излучение, которое делится между кюветой образца и кюветой сравнения таким образом, чтобы выходящие лучи были одинаковыми.

2) излучение проходит через исследуемый образец и вещество сравнения, причем некоторые частоты поглощаются образцом сильнее, чем веществом сравнения.

3) на монохроматор попеременно падают оба луча. Переключение лучей происходит очень быстро: одновременно происходит медленное сканирование в области спектра, т.е. изменение длины волны излучения на выходе монохроматора.

4) на каждую длину волны, при которой образец поглощает сильнее, чем вещество сравнения, детектор реагирует слабым

током. После усиления этот ток регулирует аттенюатор луча в кювете сравнения таким образом, чтобы интенсивность обеих лучей сравнялась (принцип оптического нуля).

5) перо самописца движется также, как аттенюатор. Бумага движется синхронно с монохроматором под прямым углом к движению пера. Поэтому определенному расстоянию на бумаге соответствует определенный интервал частот.

В ИК-области используются кюветы из солей, которые пропускают инфракрасные лучи, например CsI, KBr, NaCl, CaF₂, LiF. Источником излучения служит керамическая нить накаливания.

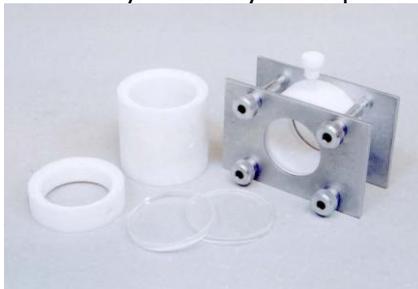


Рис. 2.14 Кювета жидкостная разборная (CaF₂).

Характеристические частоты групп.

Взаимодействие связей в пределах функциональной группы характеризуется строгим постоянством и только в небольшой степени зависит от природы углеродного скелета, несущего эту функциональную группу. Поэтому существует соответствие между различными функциональными группами и свойственными или групповыми частотами. Именно по этой причине ИК-спектроскопию используют для определения функциональных групп молекулы.

Таблица 2.3 ИК-колебания аналитического значения

Группа	частота, см ⁻¹	Группа	частота, см ⁻¹
ОН	3650-3200 (п)	C=C	~ 1650 (ср – сл)
N-H	3500-2900 (ср)	C-NO ₂	~ 1550 (с), ~ 1350 (с) и
C-H	3300-2700 (с – ср)	C-O-	~ 900-850 (ср)
S-H		C-F	1300-1000 (ср – с)
C≡C	~ 2550 (ср – сл)	C-Cl	1400-1000 (с)
C≡N	~ 2200 (сл)	C-Br	800-600 (с)
C=O	~ 2200 (сл)	-S=O	650-500 (с)
	1850-1650 (с)	-SO ₂	1070-1030 (с)
			~ 1150 (с) и ~ 1330 (с)

с- сильная, ср – средняя, сл – слабая, п – переменная.

2.10 Ультрафиолетовая спектроскопия

УФ-область спектра простирается от 1 до 400нм. Излучение с длиной волны ниже 200 нм называется ближней УФ-областью (то, что поглощается компонентами земной атмосферы - «ультрафиолет»). Излучения с длиной волны от 1 до 200 нм – дальняя УФ-область. Для изучения такой области спектра используют вакуумированные устройства. Отсюда второе название – область вакуумного УФ-излучения.

2.10.1 Возбуждение и релаксация

В случае электронного возбуждения электроны, связывающие σ - или π -орбитали, а также несвязывающие n -орбитали могут перейти на различные разрыхляющие орбитали.

Для такого перехода ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) требуется больше энергии, чем для других переходов указанных на рис. 2.15. Такой переход можно наблюдать лишь в коротковолновой области вакуумного УФ-спектра.

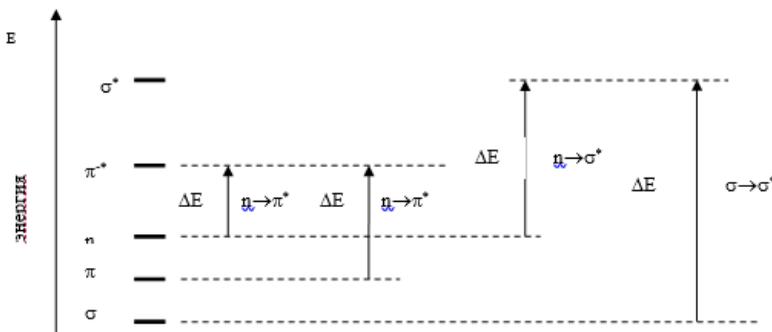


Рис. 2.15 - Относительные энергии электронных переходов

Переведенная в возбужденное состояние молекула может потерять избыток энергии путём:

1. *Разрыва связи*: приводит к необратимой химической реакции;
2. *Испускания*: излучается радиация той же частоты, что и поглощённая);
3. *Флуоресценции*: после возбуждения наблюдается излучение с длиной волны большей, чем поглощенная. Флуоресценция происходит быстро, часто за время $<10^{-6}$ с после поглощения.
4. *Фосфоресценции*: после возбуждения излучается более

длинноволновая радиация, чем поглощенная. Испускание может продолжаться несколько часов после возбуждения.

5. *Безизлучательных переходов*: некоторые молекулы, поглотив энергию УФ-излучения, могут потерять эту энергию в результате процессов, не сопровождающихся излучением.

2.10.2 Законы поглощения света

Для съемки УФ-спектров используют раствор (в непоглощающем растворителе), помещенный в кювету с прозрачными для УФ-излучения стенками (например, из плавленого кварца). Спектры обычно получают на двухлучевом приборе, используя растворитель в качестве вещества сравнения.

Величина поглощенного излучения прямо пропорциональна числу молекул растворенного вещества на пути «луча» и поэтому возрастает с увеличением концентрации и/или толщины образца (т.е. с длиной оптического пути в кювете).

При любой длине волны интенсивность света, выходящего из раствора (I) связана с интенсивностью света, входящего в раствор (I_0) соотношением, называемым законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$\lg(I_0/I) = -\varepsilon \cdot c \cdot d, \quad (2.8)$$

где ε – коэффициент поглощения, константа, зависящая от λ , но не зависящая от концентрации, а также называется молярным коэффициентом экстинкции;

d – толщина поглощающего слоя, см;

c – концентрация, моль/л.

Величину радиации, поглощенной раствором, можно охарактеризовать погашением D (оптической плотностью) или пропусканием T , которые связаны соотношениями

$$\begin{aligned} D &= \lg(I_0/I) = -\lg T \\ T &= I_0/I \end{aligned} \quad (2.9)$$

Интенсивность чаще всего выражается:

- 1) поглощением (%) для ИК-спектров: $\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$;
- 2) оптической плотностью для УФ- и видимых спектров: $D = \lg(I_0/I)$.

Если концентрация вещества равна 1 моль/л, а толщина слоя $d = 1$ см, то интенсивность называется молярным коэффи-

циентом поглощения или экстинкцией. При этом $D = \varepsilon \cdot c \cdot d$, а $\varepsilon = D/(c \cdot d)$.

При описании спектра обычно приводят только положения максимумов поглощения и «плеч», а также соответствующие значения ε , указывают растворитель, т.к. он может влиять и на λ , и

на ε . Например, $\lambda_{\max}^{\text{гексан}} = 235 \text{ нм}$ ($\varepsilon = 5400$).

2.10.3 Хромофоры

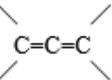
Насыщенные углеводороды, простые эфиры и спирты не поглощают выше 200 нм и поэтому используются в УФ-спектроскопии в качестве растворителей.

Хромофором называется простая функциональная группа, ответственная

за поглощение с характеристическими величинами λ и ε .

Предполагается, что если спектры веществ сходны, то их молекулы содержат одинаковые хромофоры. Если молекула содержит два хромофора, разделенных более, чем одной простой связью, то спектр соединений представляет собой сумму спектральных характеристик индивидуальных хромофоров. Если же два хромофора разделены только одной простой связью, то в этом случае две группы будут образовывать новый большой хромофор с новыми спектральными характеристиками. В таблице 2.4 представлны основные УФ-хромофоры.

Таблица 2.4 УФ-хромофоры

Функциональная группа		λ_{\max} , нм (ε)
Строение	название	
-C≡C-	ацетиленовая	175 (5000)
	алленовая	185 (10000)
-C≡N	циано	340 (100)
-NO ₂	нитро	210 (15000) 280 (20)
-C ₆ H ₅	фенильная	208 (3000) 265 (150)
	карбонильная	280 (20)
	азометиновая	190 (5000)
-COOH	карбоксильная	205 (50)
-S-S	дисульфидная	215 (400)
-I	йод	260 (400)

Функциональные группы, которые сами по себе не поглощают в близком ультрафиолете, однако могут оказывать влияние на поведение сопряженного с ними хромофора называются ауксохромами. Такие группы, называемые ауксохромами, обычно вызывают появление поглощения при больших длинах волн и с большими значениями λ , чем это обычно свойственно данному хромофору. Представителями ауксохромов являются группы: -SH, -NH₂, -OH.

УФ-спектры получают в растворителях, которые не поглощают там, где поглощает исследуемое вещество. Чаще всего используют воду, этиловый спирт или предельные углеводороды.

С помощью УФ-спектров можно определить:

а) Наличие или отсутствие функциональных групп. В случае, если в УФ-спектре соединений отсутствуют максимумы поглощения, с λ_{\max} выше приблизительно 200 нм, то соединение не может содержать альдегидных групп или кето-групп, бензольное кольцо, бром или йод. Однако в нем могут быть фтор, хлор, изо-

лированные двойные связи, карбоксильные группы, цианогруппы, гидроксильные группы, меркантогруппы или аминогруппы.

б) Чистота образца. Соединения с большой величиной λ_{\max} могут быть определены даже при низкой концентрации, если они присутствуют в качестве примесей в образцах веществ, имеющих слабое поглощение в области λ_{\max} примеси. Примером является определение бензола, присутствующего в низкой концентрации в качестве примеси в этиловом спирте.

Содержащий воду этиловый спирт должен быть обезвожен перегонкой водного этанола с бензолом. Ввиду токсичности бензола, необходимо, очистить спирт от него для дальнейшего использования. Один из методов определения остаточного бензола заключается в изучении УФ-спектра образца вблизи 260нм. При этой длине волны этанол прозрачен, а бензол имеет max поглощения с $\varepsilon = 230$.

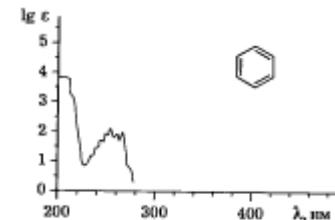


Рис. 2.16 - УФ- спектр бензола

2.11 Рентгеновские методы анализа

Анализ структуры, фазового состава твердых материалов, качественный и количественный анализ твердых и жидких веществ можно выполнить, с помощью рентгеновских методов анализа, основанных на взаимодействии рентгеновского излучения с веществом. К преимуществам этих методов можно отнести возможность проведения качественного и количественного анализа сложных по составу материалов, установление кристаллической структуры без разрушения анализируемых веществ, а также экспрессность.

Рентгеновские методы анализа можно классифицировать по методам изучения вещества на:

- рентгеноспектральный анализ - элементный качественный и количественный анализ;
- рентгеноструктурный анализ - установление структуры и фазового состава твердых веществ.

Область рентгеновского излучения является коротковолно-

вой, расположенной между ультрафиолетовой областью и γ - излучением, с длиной волн между 120 и 0,05нм.

Возникновение рентгеновского излучения происходит вследствие воздействия на вещество мощного электромагнитного излучения в виде потока электронов (эмиссионная спектроскопия), либо рентгеновским излучением, обладающим высокой энергией (рентгенофлуоресцентная спектроскопия).

В результате торможения электронов в поле атома происходит испускание рентгеновского кванта энергии - $h\nu$. Чем ближе к ядру атома пролетает электрон, тем большей энергией обладает фотон который он излучает. В результате возникает рентгеновское излучение с непрерывным спектром. Это излучение называют тормозным, рис. 2.17, кривая 1. Характер непрерывного спектра зависит в основном от энергии электромагнитного излучения.

Электроны, обладающие энергией выше критической, выбивают электроны из внутренних оболочек атомов (K, L, M и др.) за их пределы и атомы переходят в возбужденное состояние. При возвращении их в основное состояние, ближайшие к ядру электроны с внутренних электронных оболочек атома переходят на свободные уровни. При этом переходе выделяется энергия в виде рентгеновского кванта, которая определяется разностью энергетических уровней до и после перехода. В рентгеновской спектроскопии этот квант можно зафиксировать по появлению соответствующей линии, рис. 2.17, кривая 2.

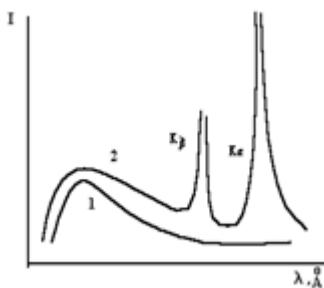


Рис. 2.17 - Рентгеновский спектр.

1 - непрерывный спектр; 2 - характеристический спектр.

В основе рентгеновской спектроскопии лежит закон Мозли: величина обратная длине волны наблюдаемой рентгеновской линии, пропорциональна квадрату атомного номера элемента:

$$\sqrt{v} = k(z - \sigma), \quad (2.10)$$

где z – атомный номер элемента;
 σ – постоянная экранирования;
 $(z - \sigma) = F$ – эффективный заряд ядра, действующий на один электрон.

Линии рентгеновского спектра обозначают символами электронной оболочки, соответствующей конечному состоянию, рис 2.18. Поэтому каждый элемент дает определенный, присущий только ему спектр.

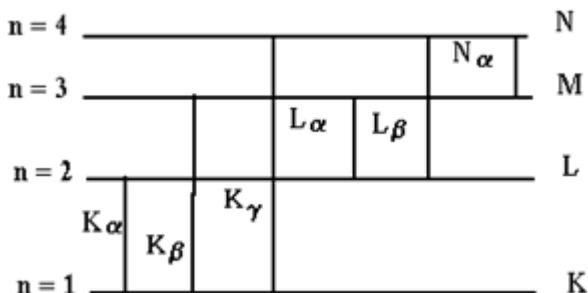


Рис. 2.18 - Схема электронных переходов рентгеновского спектра

Спектр возникает независимо от того в каком состоянии (свободном или входит в соединение) находится атом. Это свойство является главным отличием рентгеновских методов от оптических, где один и тот же атом дает различные спектры в свободном и молекулярном состояниях. Данное различие обусловлено тем, что оптические спектры образуются при возбуждении внешних электронов, в то время как рентгеновские возникают при переходах во внутренних электронных оболочках.

Рентгеновский квант излучается не при каждом электронном переходе. Внешние электроны могут воспринимать энергию, освобождающуюся в результате внутренних электронных переходов, и вследствие этого отрываться от атома (*Оже-эффект*). Вероятность появления Оже-эффекта во многих случаях велика, а для легких металлов даже больше, чем вероятность рентгеновского излучения.

Устройство рентгеновского спектрометра представлено на

рис. 2.19.

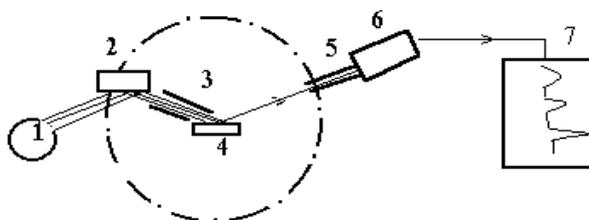


Рис.2.19 – Схема устройства рентгеновского спектрометра:
 1 – рентгеновская трубка; 2 – проба; 3, 5 – коллиimator;
 4 – кристалл-анализатор; 6 – счетчик; 7 - регистрирующий прибор

Первичное излучение рентгеновской трубки 1 вызывает флуоресценцию элементов, входящих в состав пробы 2. Излучение проходит через коллиimator 3 и попадает на кристалл-анализатор 4, после чего отражаясь от него, разлагается в спектр. Через коллиimator 5 вторичное излучение регистрируется счетчиком 6, совмещенным с гониометром, и записывается с помощью регистрирующего прибора 7.

В коллииматоре рентгеновское излучение проходит через систему из множества тонких молибденовых пластинок, которые образуют щели шириной 100 - 500 мкм. В результате излучение становится плоскопараллельным, так как все расходящиеся лучи поглощаются молибденом.

Кристалл-анализатор предназначен для выделения из спектра флуоресценции излучения с определенной длиной волны. Выбор кристалла-анализатора определяется длинами волн, излучаемых анализируемым веществом. Так как межплоскостное расстояние кристалла должно превосходить половину длины волны исследуемого излучения, для средних и коротких волн обычно пользуются каменной солью, кварцем и исландским шпатом, а для длинноволнового излучения - аквамаринном и слюдой.

Так как расстояние между атомными плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновских лучей, кристалл служит для них дифракционной решеткой. Дифракция лучей в кристалле происходит в соответствии с законом Вульфа-Брегга:

$$d = 2n\beta, \quad (2.11)$$

где n - целое число, показывающее порядок спектра (обычно $n = 1$);

d - расстояние между соседними плоскостями кри-

сталла;

β - угол падения параллельного пучка рентгеновского излучения на плоскость кристалла (угол скольжения).

Интенсивность излучения может быть измерена с помощью счетчиков рентгеновских квантов ионизационных и сцинтилляционных, применяемых для регистрации радиоактивного излучения. Счетчики позволяют преобразовать энергию рентгеновских квантов в напряжение. Это напряжение записывается регистрирующим прибором.

Рентгенофлуоресцентный анализ пригоден для качественного и количественного определения элементов атомные номера, которых с начинаются с 13. Особое преимущество метода связано с малым числом линий в спектре, что очень ценно при анализе смесей близких по свойствам элементов.

Количественный анализ основан на пропорциональной зависимости между интенсивностью линии характеристического излучения и концентрацией элемента в пробе. На абсолютную интенсивность линий влияют условия возбуждения рентгеновского излучения и химический состав пробы. Это приходится учитывать, выполняя серию специальных измерений и проводя теоретические расчеты спектров излучения, так как зависимость интенсивности линий рентгеновского спектра от концентрации элемента имеет более сложный характер, чем в эмиссионной спектроскопии.

В количественном анализе интенсивность одной или нескольких линий регистрируют цифровым измерительным прибором, определяя частоту импульсов:

$$\nu = N/t, \quad (2.12)$$

где N - число импульсов,
 t - продолжительность измерения, которую можно предварительно задать.

Для построения градуировочного графика используются эталонные образцы с различным содержанием анализируемого элемента. По интенсивности линий определяют его содержание.

Если содержание анализируемого элемента изменяется в небольших пределах, то можно использовать метод стандартов. В методе внутреннего стандарта сравниваются интенсивности линий определяемого элемента с линией стандартного элемента, который вводится в пробу. Сравнимые линии должны иметь близкие длины волн и не слишком отличаться по интенсивности.

Относительная интенсивность линий значительно меньше зависит от состава пробы, условий получения и регистрации спектров и других факторов, чем абсолютная интенсивность. Содержание анализируемого элемента в пробе определяют по формуле:

$$C_x = C_{ст} \cdot N_x / N_{ст} \quad (2.13)$$

В анализе по методу внешнего стандарта интенсивность линии определяемого элемента сравнивается с интенсивностью этой линии в спектрах стандартных образцов с известным содержанием анализируемого элемента. Отношение интенсивностей линий принимается равным отношению концентрации элемента в анализируемой пробе и в стандартном образце. Точные результаты получаются при условии, когда состав анализируемой пробы и стандартных образцов по основным компонентам достаточно близок, так как интенсивность линий зависит от наличия т.н. мешающих элементов. Для проведения единичных анализов используют метод добавок.

2.11.1 Эмиссионная спектроскопия

Первичное излучение в эмиссионном анализе получают в рентгеновской трубке, используемой в качестве источника рентгеновского. В вакуумированном стеклянном сосуде 3 (рис. 2.20) под напряжением в десятки киловольт находятся анод 1 и раскаленный постоянным током катод 2. Напряжение в трубке достигает нескольких десятков киловольт. Раскаленный катод испускает за счет термоэмиссии электроны, которые ускоряясь под действием электрического поля, бомбардируют анод. Материалом для изготовления анодов рентгеновских трубок используются металлы с высокими температурами плавления и теплопроводностью. В результате возникает рентгеновский спектр излучения вещества, нанесенного на поверхность анода. В последнем случае применяют разборные рентгеновские трубки, в которых на анод можно наносить исследуемое вещество. Однако данный метод не получил большого распространения из-за сложности применения.

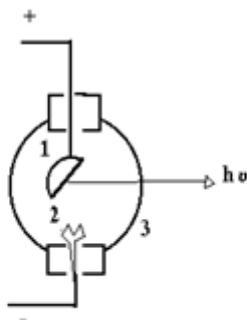


Рис. 2.20 – Рентгеновская трубка:

1 – анод; 2 – катод; 3 – стеклянный сосуд;

2.11.2 Абсорбционная спектроскопия

В результате прохождения рентгеновского излучения через пробу происходит его ослабление. Эффект поглощения рентгеновского излучения применяется в настоящее время в основном для получения монохроматического рентгеновского излучения. Для измерения интенсивности такого излучения подсчитывают число квантов излучения до и после просвечивания пробы. Доля энергии, поглощенной в веществе, зависит от длины волны и толщины поглощающего слоя. Для выделения из рентгеновского спектра монохроматического излучения из всего излучаемого диапазона определяют характеристическую линию какого-либо элемента. Например, никелевая фольга толщиной 0,01 мм поглощает 94 % злучения меди, рис 2.21.

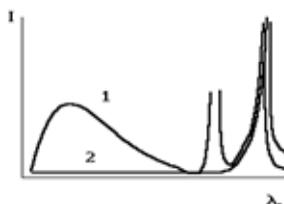


Рис. 2.21. - Рентгеновский спектр:

1 - исходный спектр; 2 - после выделения никелевым фильтром

2.11.3 Флуоресцентная спектроскопия

В рентгенофлуоресцентной спектроскопии вещество облучают рентгеновским полихроматическим излучением рентгеновской трубки и наблюдают возникающее вторичное излучение. Облучающее излучение должно быть достаточно жестким. На практике, достаточно возбудить в исследуемом веществе излучение с длиной волны от 3,0 до 0,4 Å. При этом элементы от скандия до иода будут представлены K-серией, а элементы от цезия до урана - L-серией. Элементы более легкие - от бериллия до скандия, собственное излучение которых интенсивно поглощается воздухом, могут быть обнаружены только в вакуумном спектрографе с ионизационной регистрацией. Чувствительность рентгеноспектрального анализа тем выше, чем больше порядковый номер обнаруживаемого элемента.

Преимуществом этого метода является то, что возникающий спектр флуоресценции имеет только характеристические спектральные линии. Для перемещения электрона с основного уровня необходимо, чтобы энергия поглощаемого рентгеновского кванта $h\nu$ была по меньшей мере равна ионизации. Если поглощаемая энергия больше, то избыточная энергия высвобождается в виде кинетической энергии фотоэлектрона. По истечении 10^{-8} с ионизированный атом ступенчато переходит в основное состояние.

Рентгеновский квант излучается не при каждом электронном переходе. Эффективной является только часть переходов (n_1). Остальное число переходов ($n - n_1$) вызывают эмиссию электронов из внешних электронных оболочек атома. Внешние электроны могут воспринимать энергию, освобождающуюся в результате внутренних электронных переходов, и вследствие этого отрываться от атома (*Оже-эффект*). Вероятность появления Оже-эффекта во многих случаях велика, а для легких металлов даже больше, чем вероятность рентгеновского излучения. Под выходом флуоресценции W понимают отношение n_1/n . Величина W для различных оболочек не одинакова и растет с увеличением атомного номера элемента.

2.12 Масс-спектроскопия

Масс-спектрометрия является один из наиболее мощных и информативных методов исследования структуры органических соединений, а также химического анализа сложных веществ и их смесей. Метод, позволяет непосредственно определить молекулярную массу, элементный состав молекул и их фрагментов, их связь между собой и взаимное расположение, изучать меха-

низмы фрагментации. На основании этих данных находятся корреляционные зависимости между структурными характеристиками молекул и ионов, образующихся в результате распада молекул при ионизации. В масс-спектрометрическом анализе изучают процессы передачи энергии взаимодействия молекул с электронами и ионами, перегруппировки атомов в образующихся ионах и влияние определенных функциональных и структурных групп на процессы ионизации и фрагментации.

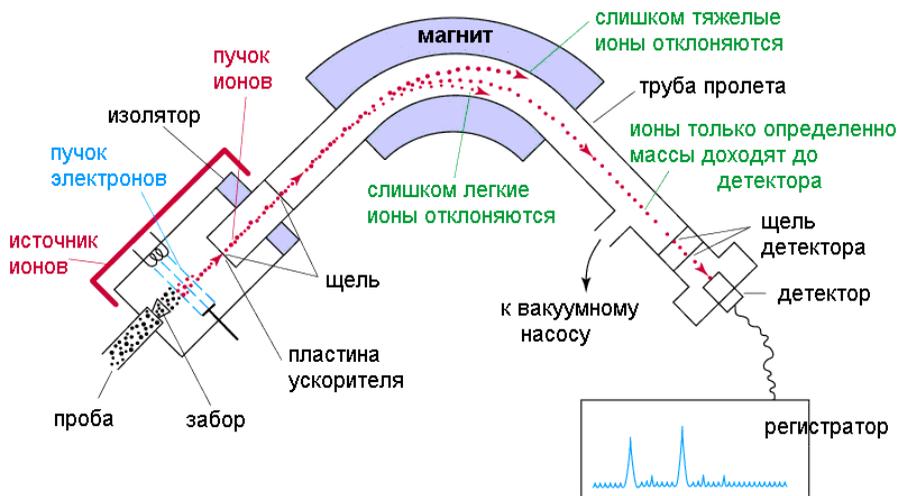


Рис. 2.22 - схема Масс-спектрометра

Принципиально масс-спектрометр состоит из четырех блоков: системы напуска, ионного источника, системы магнитной фокусировки и детектора (рис. 2.22). В системе напуска образец анализируемого вещества испаряют в вакууме. Образовавшиеся пары поступают в ионный источник, где подвергаются бомбардировке пучком ускоренных электронов (энергия обычно порядка десятков электронвольт). Энергия облучения расходуется на выбивание электронов из молекул анализируемого вещества – последние превращаются в положительно заряженные ион-радикалы. Такие частицы высоко реакционноспособны и нестойки. Тут же в ионизационной камере они претерпевают распад на заряженные и незаряженные осколки. Вся ионизационная камера находится под высоким положительным потенциалом по отношению к остальным частям прибора. Поэтому электростатическое поле выталкивает из камеры положительные ионы. Перед выходом из камеры пучок ионов проходит через си-

стему электростатических линз и диафрагм, так что в результате из камеры выходит узкий сфокусированный ионный луч, в котором скорости ионов зависят от их масс и зарядов.

Ионные пучок далее попадает в зону магнитной фокусировки. Здесь в магнитном поле прямолинейные траектории ионов искривляются, причем геометрия магнитного поля рассчитана так, чтобы сфокусировать ионы на детекторе. В конечном итоге ионы подходят к детектору по индивидуальным траекториям, которые целиком определяются величиной отношения массы иона к его заряду (m/e). Варьируя электростатическое или магнитное поле, можно сфокусировать на детекторе ионные потоки для каждого значения m/e и измерить количественно соответствующий таким частицам ионный ток, т.е. величину, пропорциональную числу частиц с данным m/e в анализируемой плазме. Развертка по m/e дает масс-спектр, в котором по оси абсцисс отложены величины m/e , а по оси ординат – интенсивности ионного тока, или, что то же самое, доля частиц с данным m/e в плазме (рис. 2.23). Поскольку в подавляющем большинстве случаев образующиеся осколки однозарядны, шкала m/e практически совпадает со шкалой ионных масс.

Масс-спектр изображает зависимость интенсивности сигнала (ордината) от отношения массы к заряду (m/e , абсцисса) для различных заряженных продуктов, образующихся при распаде вещества.

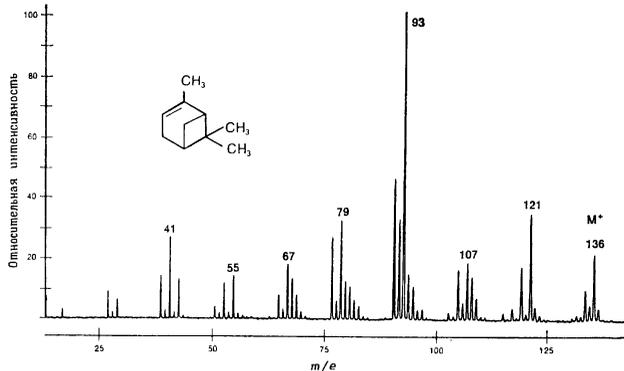


Рис. 2.23 - Масс-спектр α – пинена

2.13 Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — резонансное погло-

щение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Явление ЯМР было открыто в 1938 году Исидором Раби в молекулярных пучках, за что он был удостоен Нобелевской премии 1944 года. В 1946 году Феликс Блох и Эдвард Миллз Парселл получили ядерный магнитный резонанс в жидкостях и твёрдых телах (Нобелевская премия 1952 года).

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

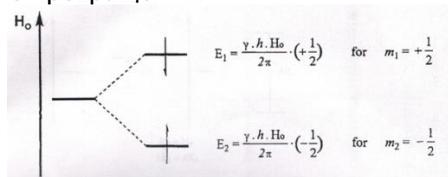


Рис. 2.24 - Энергетические уровни протона в магнитном поле при $m_1 = + 1/2$ и $m_2 = -1/2$

В присутствии магнитного поля протоны ориентированы по полю или против поля.

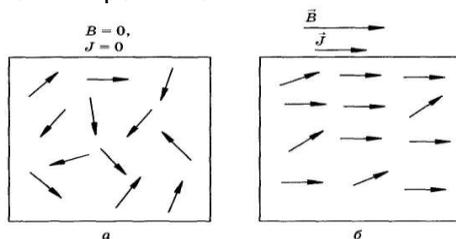


Рис. 2.25 - Ориентация магнитных моментов в отсутствии а) и в присутствии б) магнитного поля

Энергия взаимодействия протонов с магнитным полем зависит от их ориентации и разница E определяется по уравнению:

$$\Delta E = E_{\text{непар.}} - E_{\text{пар.}} = \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi} \left(+\frac{1}{2} \right) - \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi} \left(-\frac{1}{2} \right) = \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi} \quad (2.14)$$

Величина дельта E пропорциональна напряженности приложенного магнитного поля.

При воздействии на образец, помещенный в магнитное поле, радиочастотного излучения с энергией дельта E будет происходить поглощение энергии, вызванное переходом протонов с нижнего уровня на верхний и наоборот. Условия резонанса понятны из следующих соотношений:

$$E = \hbar \nu = \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi} \quad (2.15)$$

Создать условия для резонанса можно изменением частоты радиочастотного излучения (ν) или изменением напряженности магнитного поля H_0 .

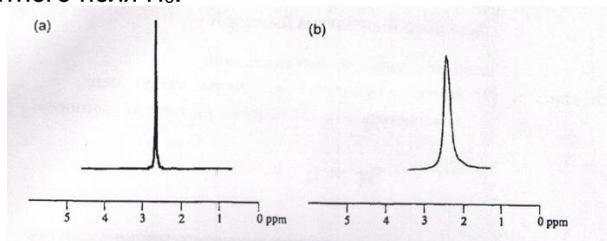


Рис. 2.26 - Влияние времени релаксации на ширину пика а) увеличение, б) уменьшение времени релаксации

2.13.1 Устройство спектрометра ЯМР

На рис.2.27 показана блок-схема спектрометра ЯМР, работающего в режиме «непрерывной развертки». Этот метод был применен в работе Ф.Блоха. Главная часть прибора – магнит, создающий высокооднородное постоянное поле H_0 . Между полюсами магнита находится радиочастотная катушка, внутри которой расположена ампула с образцом. Катушка соединена с генератором радиочастотного поля H_1 и приемником, основу которого составляет радиочастотный мост, выделяющий сигнал поглощения. После усиления этот сигнал регистрируется самописцем.

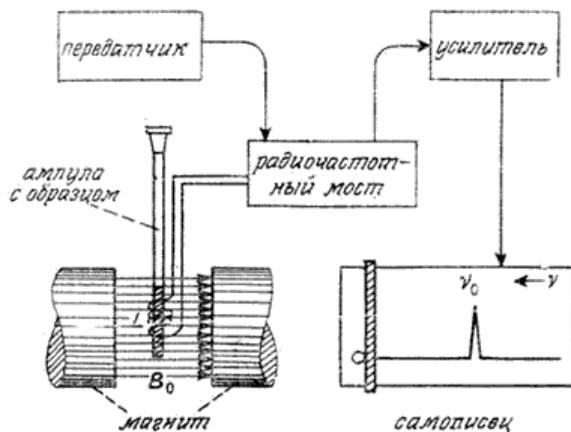


Рис. 2.27 - Блок-схема простейшего ЯМР-спектрометра

При включении генератора его частота медленно изменяется в ту или иную сторону по линейному закону. Такой эксперимент называют экспериментом «с частотной разверткой». В тот момент, когда достигается равенство:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \quad (2.16)$$

т.е. выполняется условие резонанса (2.27), самописец фиксирует сигнал поглощения. При дальнейшем изменении частоты в том же направлении условие резонанса нарушается, и самописец снова регистрирует нулевую линию.

Таким образом, спектр ЯМР представляет собой график в координатах «интенсивность сигнала поглощения – частота радиочастотного поля B_1 ».

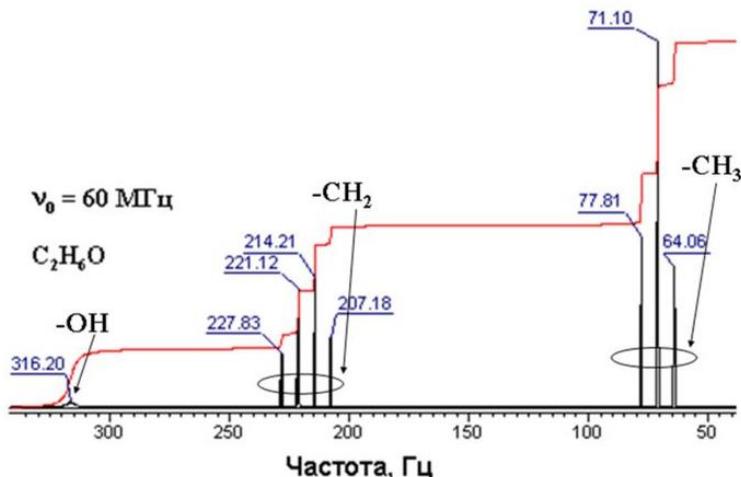


Рис.2.28 - Общий вид ЯМР-спектра

Спектры снимают в растворителях, которые не содержат протонов. Чаще всего используют дейтерехлороформ $CDCl_3$, дейтереоацетон $CD_3C(O)CD_3$, дейтередиметилсульфоксид $(CD_3)_2SO$.

2.14 Протонный магнитный резонанс (ПМР)

С помощью спектроскопии протонного магнитного резонанса можно решить те же задачи, что и с помощью ИК- и УФ- спектроскопии: определить структуру, провести кинетические измерения и т.д. Однако, как правило, спектр-ПМР дает гораздо больший объем информации, чем другие спектроскопические методы.

Как возникает спектр ПМР. Когда ядро атома водорода (для него $I = \pm 1/2$ и имеются два разрешенных направления) попадает в постоянное магнитное поле, оно ориентируется по обоим разрешенным направлениям приблизительно с равной вероятностью, но только приблизительно. Ориентация по полю является энергетически более выгодной, и на этом более низком энергетическом уровне находится несколько больше количество ядер.

Если теперь воздействовать на ядро переменным электромагнитным полем в радиочастотной области (10-500 МГц), то при определенной частоте ν начнет происходить переориентация спинов ядер из положения «по полю» в положение «против поля» и, следовательно, поглощение энергии, фиксируемое как пик поглощения.

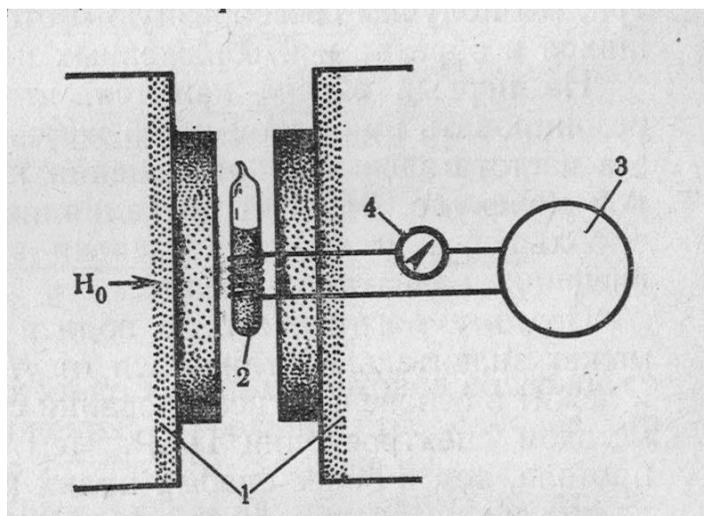


Рис. 2.29 - Схематическое изображение спектрометра ПМР простой конструкции:

1 – магнит, 2 - ампула с образцом, 3 - генератор радиоизлучения, 4 – регистратор

Спектрометр ПМР имеет мощный магнит 1, способный создать постоянное однородное магнитное поле напряженностью 1,0-2,3 Тл (тесла). Более сильные поля достигаются с помощью магнитов, использующих сверхпроводящие соленоиды (до 12 Тл). Между полюсами магнита 1 помещают ампулу 2 с образцом. Для уменьшения неоднородности поля ампула быстро вращается. Имеется генератор радиоизлучения 3, направленного перпендикулярно магнитному полю H_0 . Спектр записывает регистратор резонанса 4.

Принято характеризовать спектрометр ПМР по рабочей частоте генератора резонанса, связанной с напряженностью магнитного поля прямой пропорциональной зависимостью. В настоящее время выпускают серийные спектрометры ПМР с рабочей частотой от 60 до 500 МГц, т.е. с длиной волны от 5 до 0,6 м. Таким образом, для облучения вещества в спектрометрах ПМР используются радиоволны.

Когда в процессе облучения образца изменяющаяся частота начнет соответствовать соотношению $\Delta E = h\nu$ для конкретного протона, начнется поглощение излучения веществом, т. е. появится пик поглощения на регистраторе резонанса. Изменяя величину частоты в области всего спектра, будет получена своеобраз-

разная «фотография» всех протонов, содержащихся в образце, в виде пиков поглощения в спектре.

На первый взгляд кажется, что все протоны в веществе должны резонировать при одной и той же частоте, однако в действительности эта частота зависит от положения конкретного протона в органической молекуле. Это положение объясняется тем, что под влиянием соседних атомов протон может в большей или меньшей степени экранироваться электронами их внешних валентных оболочек.

Поэтому магнитное поле вблизи конкретных протонов молекулы может в некоторой степени быть отличным от магнитного поля H_0 , приложенного к образцу. Это и лежит в основе всех исследований структуры химических соединений методом спектроскопии ПМР.

Чем сильнее оттянуты электроны от протона, тем в более слабых полях (т. е. тем левее в спектре) наблюдается его резонансная частота в виде пика поглощения — *парамагнитный сдвиг*. И наоборот, чем больше экранированы протоны, тем правее в спектре (т. е. в более сильных полях) находится пик поглощения — *диамагнитный сдвиг*.

2.14.1 Понятие химического сдвига

Разность положения сигнала исследуемого протона и положение сигнала стандарта называется *химическим сдвигом* данного протона.

В качестве стандарта чаще всего используют тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Запись ЯМР-спектра проводят таким образом, чтобы H_0 возрастало слева направо. При этом химический сдвиг сигнала тетраметилсилана принимают за ноль, и регистрируется в наиболее сильном поле (правая часть спектра).

В практике ЯМР-анализа химический сдвиг выражают в миллионных долях (м.д.) и обозначают символом « δ ».

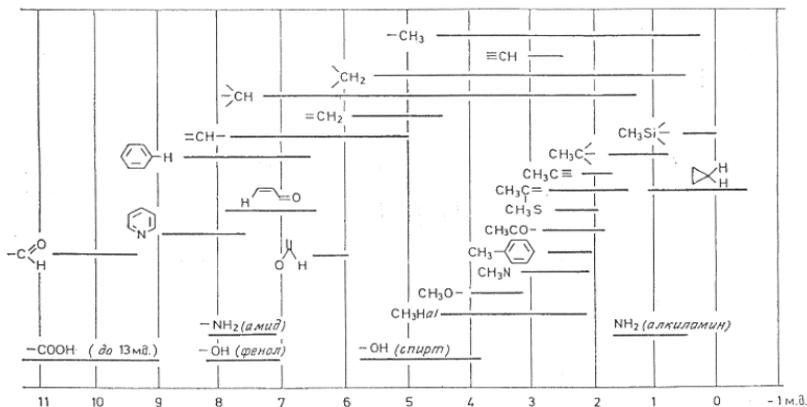


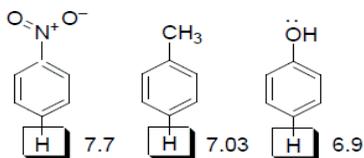
Рис. 2.30 - Обобщенные области химических сдвигов протонов в характерных структурных фрагментах и функциональных группах органических молекул.

Какие факторы оказывают влияние на величину химического сдвига?

Магнитное поле, в котором находится протон, входящий в состав молекулы, довольно редко бывает равно H_0 . Вместо него на исследуемый протон действует несколько отличающееся от H_0 эффективное поле $H_{эфф}$. Приложенное поле заставляет электроны двигаться вокруг ядра, тем самым индуцируя тем самым магнитное поле, направленное против H_0 . В результате ядро оказывается экранированным от полной напряженности приложенного магнитного поля. Таким образом, степень экранирования ядра индуцированным магнитным полем при уменьшении электронной плотности на ядре должна уменьшаться. Отсюда можно сделать важный вывод: *степень экранирования ядра атома водорода (протона) зависит от электронного эффекта других групп, присоединенных к тому же атому углерода.*

Однако на величину химического сдвига действуют и другие факторы.

Так, сигнал *пара*-протонов в монозамещенных бензолах сдвигается в слабые поля под действием электроноакцепторных заместителей и наоборот в сильные поля под действием электронодоноров (рис. 2.31). Положение сигналов *орто*- и *мета*-протонов зависит не только от электронной плотности на соседнем атоме углерода и меняется не столь закономерным образом.



а) б) в)

Рис. 2.31 - Химические сдвиги пара-протонов в молекулах

а) нитробензола, б) толуола, в) фенола

2.14.2 Общие закономерности расположения сигналов различных протонов (порядки величин их химических сдвигов) в спектрах ПМР

1. В области сильных полей (правая часть спектра) ($\delta < 2$ м.д.) располагаются сигналы относительно хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не находящихся по соседству с электроотрицательными заместителями, кратными связями, ароматическими кольцами. Сигналы метиленовых протонов расположены в области несколько более слабых полей ($\delta \sim 1,4\text{—}4,8$ м.д.).

2. В области слабых полей (левая часть спектра) наблюдаются сигналы дезэкранированных альдегидных и кислотных протонов ($\delta = 9\text{—}10$ м.д.) и протонов различных ароматических колец ($\delta \sim 6\text{—}9$ м.д.). Химический сдвиг с величиной 5-7 м. д. характерен для протонов при углерод - углеродных связях, подверженных эффектам дезэкранирования соседними электроотрицательными группами или ароматическими кольцами.

3. В средней части шкалы (2-6 м.д.) располагаются сигналы олефиновых и ацетиленовых протонов, протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, дезэкранированных соседними электроотрицательными группами, двойными связями, ароматическими кольцами.

4. Особую группу образуют сигналы протонов, связанных с гетероатомами (O, N, S). Эти протоны способны образовывать водородные связи, участвовать в обменных процессах и по этим причинам не имеют строго фиксированных значений химических сдвигов. Положение и вид этих сигналов могут существенно изменяться в зависимости от свойств растворителя, температуры, концентрации и природы самого соединения.

Интегральная интенсивность сигнала. Соотношение площадей полос поглощения непосредственно связано с числом эквива-

лентных протонов, вызывающих поглощение. Ниже приведен спектр низкого разрешения хлорэтана (рис. 2.32).

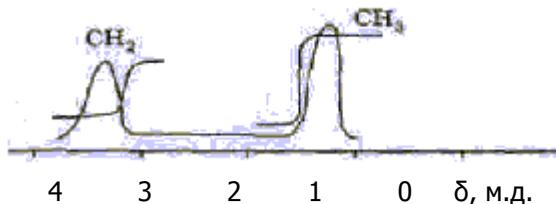


Рис. 2.32 - Спектр ПМР низкого разрешения хлорэтана

Соотношение площадей сигналов, отвечающих группам CH_3 и CH_2 , равно соотношению эквивалентных протонов для этих групп, т.е. 3:2. В обычных спектрах соотношение интенсивностей сигналов определяется из соотношения вертикальных участков интегральных кривых.

Сильное влияние на величину химического сдвига протона оказывают находящиеся близко от него «подвижные» электроны о-связей, особенно п-связей ароматических систем.

Интенсивность резонансного пика всегда пропорциональна числу эквивалентных протонов, обусловивших появление этого пика. Поэтому по химическому сдвигу и относительной интенсивности линий в спектре ПМР можно сказать, сколько и каких протонов содержится в молекуле органического соединения; в большинстве случаев это почти эквивалентно определению структуры соединения.

Также на величину химического сдвига влияет спин-спиновое взаимодействие. Рассмотрим протонный резонанс фрагмента структуры, в котором у соседних атомов углерода находится по одному протону $>\text{C}-\text{C}<$.

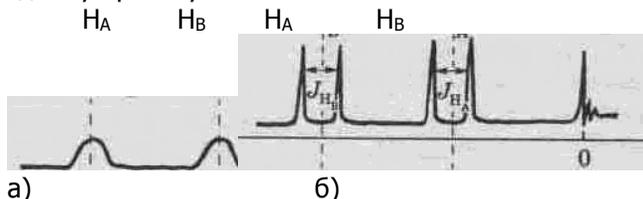


Рис. 2.33 - Спектр ПМР фрагмента $>\text{C}-\text{C}<$

а — при низком разрешении; б — при высоком разрешении

При низком разрешении прибора в спектре для этого фрагмента мы должны наблюдать два одиночных сигнала — синглета (рис. 2.33, а). Однако рядом с протоном H_A находится протон H_B ,

спин которого имеет значения $+1/2$ и $-1/2$, и его магнитное поле, складываясь с H_0 , дает $H_A^1 = H_0 + H_B$ и $H_A^2 = H_0 - H_B$. Так как статистически оба случая равновероятны, синглет протона H_A должен наблюдаться при высоком разрешении прибора как два сигнала одинаковой интенсивности (дублет). Аналогичные рассуждения для H_B приводят к тому же выводу. Реальный спектр фрагмента приведен на рис. 2.33, б.

Спин-спиновое взаимодействие наблюдается только, когда протоны не эквивалентны и расстояние между ними не превышает двух или трех связей. В общем случае если рядом с протоном (или группой эквивалентных протонов) находится n эквивалентных протонов, то резонансный сигнал первого расщепляется на $n + 1$ линию.

Константа спин-спинового взаимодействия J представляет собой расстояние между всеми линиями в расщепленном сигнале одинаково. Выражается в Гц, и не зависит от рабочей частоты спектрометра. Относительные интенсивности сигналов в мультиплете приведены в табл. 2.5

Таблица 2.5 Относительная интенсивность линий при спин-спиновом расщеплении в простом спектре ПМР

Мультиплетность	Вид сигнала	Относительная интенсивность линий в мультиплете
2	Дублет	1:1
3	Триплет	1:2:1
4	Квадруплет	1:3:3:1
5	Квинтет	1:4:6:4:1
6	Секстет	1:5:10:10:5:1
7	Септет	1:6:15:20:15:6:1

В реальных молекулах картина мультиплетности часто сильно искажается.

Съемка спектров ПМР.

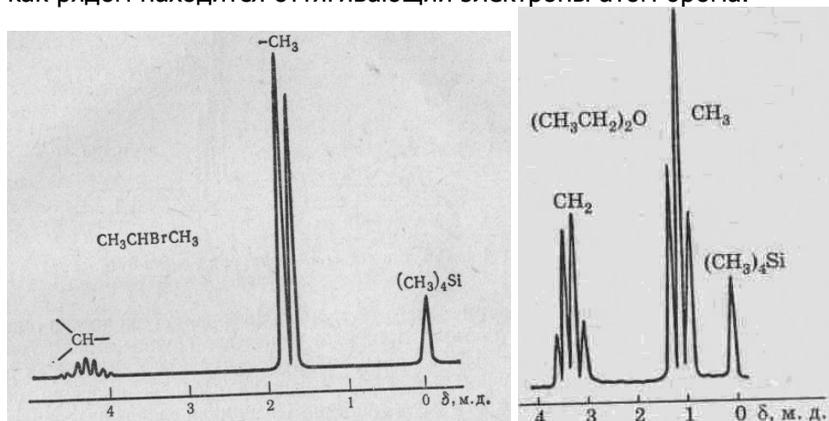
Для съемки спектра ПМР обычно берут 5—15 % растворы веществ в растворителях, как правило, не имеющих своих протонов, чтобы не усложнять картину спектра (CCl_4 , CS_2), часто применяются дейтерированные растворители $CDCl_3$, CD_3OD , C_6D_6 .

В раствор обычно прибавляют каплю тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Ниже разобраны простые спектры ПМР.

Таблица 2.6 Соотношение интенсивностей линий в сигналах различных мультиплетов

Мультиплет	Спиновая система	Число линий в сигнале	Распределение интенсивностей линий в сигнале
Синглет	A	1	1
Дублет	AX	2	1 1
Триплет	AXa	3	121
Квад-	AXз	4	1331
Квинтет	AX	5	14641
Секстет	AX	6	1 5 10 10 5 1
Септет	AXg	7	1615201561

В спектре ПМР 2-бромпропана $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ видны две группы линий: дублет ($\delta = 1,71$ м. д.) и септет ($\delta = 4,32$ м. д.); J в обоих случаях равно 7 Гц, относительная интенсивность сигналов 6:1. Эта картина характерна для изопропильного радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —, так как группа $>\text{CH}$ — расщепляет сигнал двух соседних эквивалентных метильных групп в дублет (по формуле $n + 1$), а шесть эквивалентных протонов метильных групп расщепляет сигнал протона группы CH — в септет. Относительная интенсивность характеризует число эквивалентных протонов в каждой группе. Сигнал группы $>\text{CH}$ — сдвинут в более слабое поле, так как рядом находится оттягивающий электроны атом брома.



а) б)

Рис. 2.34 - Спектры ПМР а) 2-бромпропана; б) диэтилового эфира

На рис. 2.34 б приведен спектр ПМР *диэтилового эфира*

(C₂H₅)₂O. В спектре видны две группы линий: триплет, $\delta = 1,07$ м. д. и квадруплет, $\delta = 3,36$ м. д., в обоих случаях $J = 7$ Гц. Величина δ определяется по положению центра каждого мультиплета. Сравнивая найденные значения δ можно предположить, что первый сигнал относится к группе CH₃, а второй — к группе CH₂, поскольку группа CH₂ присоединяется к сильно оттягивающему электроны атому кислорода. Спин-спиновое расщепление тоже соответствует этому отнесению: квадруплет за счет расщепления на соседней CH₃-группе (по формуле $n + 1$), а триплет за счет расщепления на соседней CH₂-группе.

Ниже приведен обзор спектров ПМР (главным образом, величин химических сдвигов соответствующих протонов) отдельных классов органических соединений.

Углеводороды. Алканы. Протоны алканов в спектрах ПМР лежат в сильном поле (0,8—1,7 м. д.): протоны метильных групп CH₃K — в области 0,8—1,4 м. д., протоны метиленовых групп — CH^R — в области 1—1,2 м. д., а протоны метиленовых групп ==CHR — в области 1,5—1,7 м. д.

Алкены, диены. В спектрах ПМР сигналы винильных протонов наблюдаются в слабом поле при 4,5—6,5 м. д. Соседние с винильной группой протоны и СН-групп тоже испытывают сдвиг в область слабого поля до 1 м. д. Спектры ПМР диенов не имеют принципиальных отличий от спектров простых алкенов.

Алкины. В спектрах ПМР ацетиленовые протоны проявляются в области 2,3—2,9 м. д. Влияние ацетиленовой группы на соседние алифатические группы CH₃, CH- и СН значительно меньше, чем влияние винильной группы (сдвиг в слабые поля относительно алифатической С-Н примерно на 0,3 м. д.).

Арены. Ароматические протоны дают сигналы в спектрах ПМР в слабых полях (6,5-8,0 м. д.). Ароматическое ядро оказывает влияние и на соседние протоны алкильных групп, сдвигая их сигналы в слабые поля примерно на 1 м. д.

Альдегиды, кетоны. Протон альдегидной группы дает сигнал в области слабого поля при 9-10 м. д. Взаимодействие этого протона с соседними протонами не очень велико (константа спин-спинового взаимодействия $J = 1,0-1,5$ Гц), и тонкое расщепление часто накладывается на другие расщепления.

Карбоновые кислоты и их производные. Отличительной особенностью спектров ПМР карбоновых кислот является поглощение в слабом поле ($S = 10,5—12$ м. д.) протона карбоксильной группы.

2.15 Колориметрия

Колометрическая спектроскопия основана на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера и используется для определения концентрации вещества в растворе.

2.15.1 Визуальная колориметрия

Принцип визуальной колориметрией заключается в том, что если два столба жидкости одинаковой высоты, окрашенные одним и тем же красящим веществом, при рассматривании их в вертикальном направлении, т.е. по высоте, кажутся одинаково интенсивно окрашенными, то концентрация красящего вещества в обоих растворах одинакова. При одинаковой интенсивности окраски двух столбов жидкости различной высоты концентрация красящего вещества растворов обратно пропорциональна высотам столбов жидкости, т.е.

$$C_1:C_2 = h_2:h_1, \quad (2.17)$$

где C_1 - концентрация одного раствора;

C_2 - концентрация другого раствора;

h_1 - высота столба жидкости первого раствора;

h_2 - высота столба жидкости второго раствора.

Отсюда

$$C_1 = \frac{C_2 h_2}{h_1} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2} \quad (2.18)$$

Рассмотрение слоев жидкости может осуществляться и в горизонтальном направлении, но в этом случае все, что было отнесено к высоте, должно быть отнесено к толщине (диаметру) слоя.

Визуальная колориметрия осуществляется по одному из следующих методов:

1) *Метод стандартных серий.* Производится подбор ряда пробирок из бесцветного стекла одинакового диаметра с плоским дном, их нумеруют и устанавливают в штатив. На нижней части штатива под пробирками помещают лист белой бумаги. Готовится стандартный раствор, который при помощи пинетки разливается, начиная с малых количеств и переходя к большим по принципу геометрического ряда. Далее во все пробирки прибавляют ди-

стиллированную воду до метки. В одну контрольную (дополнительную пробирку) наливают только растворитель, а в опытную, вводят только раствор определяемого вещества. Затем во все пробирки прибавляют по одинаковому количеству индикаторного реагента, перемешивают, а затем рассматривают через определенное время столбы жидкостей сверху вниз или по горизонтали. Концентрация искомого вещества в опытной пробирке должна отвечать концентрации вещества в стандартной пробирке, определяется это визуально по интенсивности окраски. Если совпадение окрасок не обнаруживается, производится выбор пары пробирок, между которыми находится окраска, полученная в опытной пробирке.

2) *Метод уравнения окраски.* В данном методе используются специальные приборы – колориметры. Например, колориметр Генера, представляющий собой два цилиндра одинакового диаметра из бесцветного стекла с градуировкой. Общая емкость градуированной части цилиндра 105 мл. У основания имеются стеклянные краны. В один из цилиндров, который принимается за стандартный, вводится определенный объем стандартного раствора (1-5 мл), затем доливают дистиллированную воду до общего объема в 100 мл. В другой цилиндр наливают 100 мл исследуемого раствора. Затем в оба цилиндра приливается одинаковое количество индикаторного реагента, перемешивается, и рассматриваются оба столба окрашенных растворов. Из цилиндра, имеющего наиболее интенсивное окрашивание, через кран выливается столько жидкости, чтобы интенсивность окрашивания обоих растворов оказалась одинаковой. Содержание искомого вещества определяют на основании приведенных уравнений.

3) *Метод колориметрического титрования.* Данный метод основан на уравнении окраски растворов, но здесь высота столбов сравниваемых жидкостей остается одинаковой, либо почти одинаковой, а изменение интенсивности окраски в стандартном цилиндре возможно за счет прибавления в него из микробюретки некоторого количества стандартного раствора, чтобы окраска в обоих цилиндрах оказалась одинаковой. По количеству израсходованного стандартного раствора определяется количество искомого вещества в опытном цилиндре.

2.15.2 Фотоэлектрическая колориметрия

В фотоэлектрической колориметрии используются фотоэлементы, позволяющие избежать субъективных ошибок.

Принцип работы. Фотоэлементы под действием света со-

здают электрический ток, интенсивность которого пропорциональна силе света. в том случае если между источником света и фотоэлементом поместить светопоглощающую среду, например, окрашенный раствор, то сила фототока уменьшится в зависимости от интенсивности окраски раствора.

Составив график, в котором показана зависимость между интенсивностью фототока и концентрацией вещества в растворе, можно сделать заключение о концентрации вещества в растворе. Необходимость в стандартных растворах для каждого определения в этом случае отпадает.

Приборы, используемые в данном методе, носят название фотоэлектрических колориметров. Основными частями прибора являются фотоэлемент, при помощи которого получается фототок, и гальванометр, при помощи которого измеряется полученный фототок.

Для достижения точности при фотоэлектроколориметрических исследованиях необходимо:

- 1) обеспечить постоянство света, что обеспечивается применением монохроматического света и наличием стабилизатора;
- 2) избегать резких температурных колебаний во время измерений;
- 3) в день производства анализа провести проверочные измерения.

2.16 Нефелометрия

Данный метод количественного химического анализа, близок к колориметрическому методу.

Принципиальным различием этих методов можно считать то, что при колориметрии измерения проходят с использованием окрашенных растворов, и измеряется величина поглощения света при прохождении его через раствор; при нефелометрии имеют дело с суспензиями, в которых суспендированы частицы весьма высокой дисперсности. Концентрацию суспендированных частиц измеряют по интенсивности рассеянного ими света, используя при этом феномен Тиндаля.

При нефелометрии к исследуемому раствору прибавляют индикаторный реактив, который с растворенным веществом образует помутнение жидкости. Концентрацию испытуемого раствора определяют путем сравнения его с полученным при тех же условиях обработки стандартным раствором. Если интенсивность рассеиваемого света двумя столбами суспензии одинакова, то при определенных условиях имеет место следующее равенство:

$$C_1:C_2 = h_2:h_1, \quad (2.19)$$

где C_1 – концентрация вещества в испытуемом растворе;

C_2 – концентрация вещества в стандартном растворе;

h_1 – высота столба исследуемой суспензии;

h_2 – высота столба стандартной суспензии.

Отсюда:

$$C_1 = C_2 \frac{h_2}{h_1} \quad (2.20)$$

Нефелометрический метод применяется, когда образующаяся суспензия обладает малой растворимостью и достаточной стабильностью. Суспензии в опытном и стандартном растворах должны получаться при одних и тех же условиях добавления осадителя, температуры, значения pH раствора и т.д. Приведенное равенство справедливо для суспензий невысокой концентрации и при условии, что концентрация одной суспензии не превышает концентрации другой более чем в 3-4 раза.

Различают визуальную и фотоэлектрическую нефелометрию.

Визуальная нефелометрия, как и визуальная колориметрия производится либо по методу стандартных серий, либо по методу уравнивания.

Фотоэлектрическая нефелометрия – измерения проводят объективно, пользуясь для этой цели фотоэлектрическими приборами. Конструктивным отличием фотоэлектроннефелометра от фотоэлектроколориметра является то, что фотоэлемент помещают не по пути светового потока, а перпендикулярно к нему. При этом величина фототока находится в зависимости от интенсивности света, рассеянного частицами взвешенного в жидкости вещества, а не от интенсивности прошедшего через жидкость света.

2.17 Люминесцентный анализ

Люминесценция – свечение некоторых веществ, вызываемое различными видами энергии. Процесс люминесценции нужно рассматривать как превращение в свет энергии, получаемой телом.

Различают два вида люминесценции:

- флуоресценция – свечение, которое можно наблюдать практически лишь во время возбуждения святящегося объекта;
- фосфоресценция – свечение более длительное, продолжающееся еще долго по окончании возбуждения.

Если свет испускается не дольше $\sim 10^{-8}$ с после прекращения возбуждения, то вещество называется флуоресцирующим, в противном случае оно считается фосфоресцирующим.

Принцип люминесцентного анализа основан на явлении люминесценции многих веществ, после воздействия на них ультрафиолетовыми лучами.

В зависимости от химической природы вещества оно излучает свет разной длины волны. Это факт дает возможность по характеру свечения сделать заключение о природе вещества - *идентификация*, о подмеси к данному веществу других веществ *фальсификация*.

Методика исследования заключается в том, что испытуемый объект помещают в наблюдательное пространство, зажигают ртутно-кварцевую лампу и наблюдают, появление люминесценции. Если люминесценция появляется, то отмечают ее характер, цвет, интенсивность, однородность. Оценка цвета производится визуально по таблице солнечного спектра.

3. НЕСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1 Рефрактометрия

Переход светового луча из одной среды в другую характеризуется изменением его направления. Это обусловлено неодинаковой скоростью распространения света в различных средах. Данное явление носит название преломление или рефракция света.

Показатель преломления определяют с помощью *рефрактометра*, работа которого основана на измерении *предельного угла преломления* между жидкостью и стеклом. При падении луча света N на границу раздела двух сред с разной плотностью скорость света изменяется (рис. 3.1).

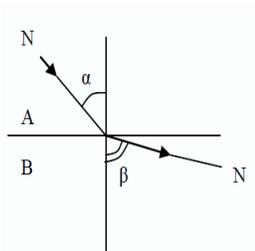


Рис. 3.1 - Прохождение луча света границы раздела двух сред с различной плотностью.

Коэффициентом рефракции называется отношение синуса угла падения к синусу угла преломления для данных двух веществ.

Показатели преломления различных веществ колеблются в пределах от 1,30 до 1,80, высокие показатели встречаются редко.

Величина показателя преломления (n) зависит от:

1) химической природы вещества - присутствие в молекуле двойной связи или бензольного кольца значительно повышает величину показателя преломления;

2) температуры - коэффициент преломления данного вещества изменяется с изменением температуры: увеличивается при уменьшении температуры и наоборот;

3) длины волны луча - чем меньше длина волны, тем больше отклоняется луч, и тем больше показатель преломления. Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией света или рефракционной дисперсией.

Значения показателя преломления, длины волны указывают подстрочным индексом, а температуру – надстрочным индексом справа. Вместо длины волны часто указывают буквенное обозначение соответствующей спектральной линии.

Показатель преломления представляет собой важную физическую константу вещества, по которой судят о степени чистоты вещества. Определение показателя преломления производится с большой точностью порядка $10^{-4} - 10^{-5} \%$.

Количество вещества, необходимого для определения 0,05-0,5 г.

На рис. 3.2. изображена схема простого рефрактометра.

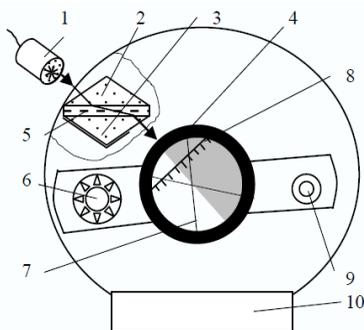


Рис. 3.2 - Схема рефрактометра: 1- лампа источника света; 2 – верхняя осветительная призма; 3 – нижняя измерительная призма;

4 – окуляр; 5 – исследуемая жидкость; 6 – ручка компенсатора; 7 – перекрестье указателя; 8 – измерительная шкала; 9 – ручка вращения рычага окуляра; стойка корпуса рефрактометра.

Для определения показателя преломления раскрывают призмный блок рефрактометра, разделяя призмы. Протирают верхнюю и нижнюю призмы ватным тампоном, смоченным исследуемой жидкостью. На нижнюю призму наносят несколько капель жидкости, призмы закрывают, включают осветитель 1. Вращением ручки рычага окуляра 9, находят такое его положение, при котором в окуляре видны две половинки поля зрения – темная и светлая. Вращением ручки компенсатора 6 устраняют радужность границы раздела светотени, т.к. вследствие дисперсии граница может быть нечёткой, размытой и окрашенной во все цвета радуги. При прохождении пучка лучей разного цвета через компенсатор (специальное устройство, состоящие из двух призм, вращающихся в разные стороны) отклонения дисперсии сводится к нулю и образуется один белый луч. В результате получается чёткая и резкая граница между светлой и тёмной половинами поля зрения.

Вращением рычага добиваются прохождения границы светотени через перекрестье указателя 7. В таком положении граница светотени указывает на шкале 8 рефрактометра значение показателя преломления жидкости (n), заключенной между его призмами.

3.2 Поляриметрия

Поляризованный свет представляет собой электромагнитные колебания, которые распространяются от источника естественного света, совершаются перпендикулярно направлению светового луча во всевозможных плоскостях. В поляризованном свете колебания совершаются только в одной плоскости, перпендикулярно направлению поляризованного луча.

Вещества, которые способны поворачивать плоскость поляризации при прохождении через них поляризованного света называются *оптически активными*. Примерами таких веществ являются растворы сахаров, amino- и оксикислот.

Угол вращения выражается в дуговых градусах - величины, зависящей не только от природы вещества, но и от рода других условий:

а) длины пути, который поляризованный свет проходит в веществе;

б) концентрации оптически активного вещества в данном растворе;

в) температуры оптически активного вещества;

г) длины волны луча света;

д) природы растворителя.

Удельное вращение – это угол вращения плоскости поляризации наблюдаемый при следующих условиях:

- монохроматический, желтого цвета пучок поляризованного света;

- температура оптически активного вещества, составляет значение около 20°С;

- длина слоя примерно 1дм;

- вещество берется либо в чистом виде, либо его раствора, однако во втором случае наблюдаемый угол вращения необходимо пересчитать на условную концентрацию 100 г/100 мл.

Удельное вращение является физической константой, поэтому может служить для определения степени чистоты веществ и их идентификации.

Для жидких веществ удельное вращение определяется по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{ld}$$

где $[\alpha]_D^{20}$ - удельное вращение;

α - угол вращения плоскости поляризации, найденный из опыта;

l – длина слоя жидкости, дм;
 d – плотность жидкости в г/мл.

Для растворов удельное вращение определяется по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha 100}{lC}$$

где C – концентрация вещества в г/100мл,
 l – длина слоя раствора в дм.

Поляриметры (рис.3.3) представляют собой приборы для количественного определения различных оптически активных веществ, например, углеводов. В основу работы поляриметра положена установка призм накрест, т.е. на полную темноту.

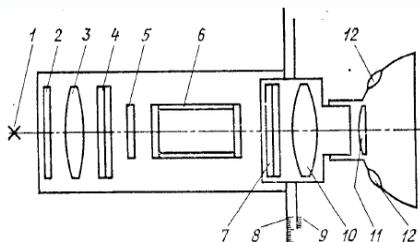


Рис. 3.3 - Оптическая схема поляриметра СМ-3

1 – осветитель; 2 – светофильтр; 3- источник; 4 – поляризатор; 5 – кварцевая пластинка; 6 - кювета; 7 – анализатор; 8 – оптическая система; 9 – шкалы; 10 – объектив; 11 – окуляр; 12 – лупа.

Осветитель 1, представляющий собой лампу накаливания, устанавливается в фокальной плоскости оптической системы 8. В конструкции узла осветителя предусмотрены подвижки для установки нити накала лампы на оптической оси. При работе с лампой накаливания перед оптической системой 3 устанавливается желтый светофильтр 2. Параллельный монохроматический пучок лучей, выходящий из системы 3, проходит через поляризатор 4, кварцевую пластинку 5, создающую совместно с поляроидом полутеневую картину с тройным полем зрения, и кварцевую кювету 6 с исследуемым раствором. Обычно длина кюветы выбирается такой, чтобы концентрации 10^{-3} кг/см³ соответствовал угол поворота плоскости поляризации $\varphi = 1^\circ$. После кюветы расположен анализатор 7, аналогичный поляризатору 4, и телескопическая система, состоящая из объектива 10 и окуляра 11, через который

ведется наблюдение при уравнивании освещенностей частей поля зрения. Отсчет осуществляется по градусной шкале 8 с помощью шкалы, которая имеет 20 делений, где цена одного деления $0,05^\circ$.

В поляриметре – первая призма (ближайшая к источнику света) – поляризатор, вторая – анализатор. Поляризатор прибора неподвижен, анализатор можно поворачивать по ходу часовой стрелки или против на желаемый угол.

4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографический анализ сложных смесей был разработан в 1903г. русским ботаником М.С. Цветом, который впервые использовал его для разделения растительных пигментов. Характеризуя принцип своего метода, Цвет писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты располагаются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению».

Широкое применение хроматографический метод разделения веществ получил лишь в начале XX столетия, после того как Кун и его сотрудники таким путем разделили α - и β -каротины, а также лутеин и зеаксантин яичного желтка.

Первоначальный вариант такого разделения основывался на различной степени адсорбции компонентов смеси и сводился к многократному установлению равновесия между неподвижным адсорбентом и перемещающимся по колонке раствором разделяемой смеси веществ.

В настоящее время помимо адсорбции используют и другие явления. Все виды хроматографии основываются на различной подвижности веществ при прохождении их через многофазную систему. При прохождении раствора через слои колонки процесс установления равновесия многократно повторяется, что даже при самой незначительной разнице в положениях равновесия отдельных компонентов приводит к заметному их разделению.

Если смесь веществ вносится сверху колонки и промываются растворителем, то все вещества перемещаются вниз, но с разной скоростью. Те вещества, что имеют большее сродство к растворителю, перемещаются с большей скоростью, чем те, которые обладают большим сродством к неподвижной фазе. В результате каждый компонент займет в колонке определенные зоны.

В зависимости от типа физико-химического взаимодействия между активным адсорбентом и находящимся в растворе веще-

ством различают следующие виды хроматографии:

- адсорбционную;
- распределительную;
- ионообменную;
- гель-хроматография и д.р.

Адсорбционная хроматография основана на способности поглощения поверхностью твердой фазы растворенного вещества. В *распределительной* хроматографии вещество распределяется между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна. *Ионообменная* хроматография основана на образовании ионных соединений между растворенными веществами и заряженными группами сорбента. Как показывает практика наиболее эффективно использование этих процессов совместно. Например, адсорбционная хроматография сопровождается распределительной, если разделение вещества происходит в водных системах на слабоактивных сорбентах или распределительная хроматография сопровождается адсорбционной, когда разделяемые вещества имеют сродство к сорбенту-носителю.

Применение хроматографии привело к значительному прогрессу в органической химии, особенно в химии природных соединений, которые невозможно разделить старыми методами фракционной кристаллизации и перегонки.

Кроме главного своего применения, а именно качественного и количественного анализа сложных смесей, данные методы позволяют решать другие важные задачи:

- а) идентификация веществ, установление различий;
- б) разделение сложной смеси на отдельные;
- в) испытание вещества на однородность и чистоту;
- г) очистка веществ от примесей;

В последние годы важное получили газовая хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография.

4.1 Адсорбционная хроматография

Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбционных свойствах компонентов разделяемой смеси.

На поверхности применяемого адсорбента имеются активные участки, которые способны фиксировать молекулы посторонних веществ. Во время хроматографии происходит непрерывный процесс сорбции и десорбции растворенного вещества на поверхности сорбента. Когда число частиц, которые адсорбируются на поверхности в единицу времени, становится равным числу ча-

стиц, покидающих поверхность, наступает состояние равновесия. Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации в момент равновесия при постоянной температуре выражается изотермой адсорбции Фрейндлиха и Лангмюра. Форма кривой изотермы адсорбции говорит о том, что увеличение концентрации раствора выше определенного значения не вызывает увеличения количества адсорбированного вещества. Поэтому наибольшая эффективность метода достигается пропуском через сорбент разбавленных растворов.

Чем лучше адсорбируется вещество, тем круче адсорбционная кривая и тем меньше скорость продвижения вещества по колонке или слою адсорбента. Чем хуже адсорбируется вещество, тем быстрее оно продвигается по колонке в процессе хроматографирования.

4.1.1 Выбор адсорбента и растворителя

Главным требованием, которое предъявляется к адсорбенту - отсутствие химического взаимодействия между ним и анализируемыми веществами. Он также не должен оказывать каталитического действия как на растворитель, так и на вещества разделяемой смеси.

Для уменьшения каталитического действия адсорбентов проводится тщательная очистка адсорбента от примесей, нейтрализация кислотных или основных его свойств.

Вторым важнейшим требованием к адсорбенту является его избирательность, т. е. возможно большее различие в адсорбируемости веществ разделяемой смеси.

Адсорбенты разделяют на полярные и неполярные. Немалое значение имеет степень дисперсности адсорбента. Наконец, чрезвычайно важна стандартность свойств адсорбента, что обуславливает воспроизводимость и возможность сопоставления результатов эксперимента.

Один из наиболее часто применяемых адсорбентов является оксид алюминия, на котором, благодаря амфотерному характеру, удается хроматографировать широкий круг смесей веществ как в полярных, так и в неполярных растворителях. Широко применяются в хроматографии и силикагели для хроматографического разделения смесей нефтепродуктов, высших жирных кислот и их сложных эфиров, нитро- и нитрозопроизводных, ароматических аминов и других органических соединений. Несколько меньшее применение находят активированные угли, гидроксид кальция, силикаты кальция и магния, оксид магния, гипс, сульфат

магния, целлюлоза и др.

К числу наиболее эффективных сорбентов также можно отнести природные и синтетические вещества, получившие название *молекулярных сит*. Это мелкие пористые кристаллы природных и синтетических минералов — *цеолитов*. Поры таких кристаллов имеют размеры, близкие к размерам молекул жидких или газообразных веществ, поэтому в таких материалах сорбируются только вещества, молекулы которых по своим размерам могут проникнуть в эти поры. Использование цеолитов с различными размерами пор дает возможность очень четко разделить смеси различных веществ.

На практике, при выборе адсорбентов, в первую очередь необходимо исходить из свойств разделяемых соединений: их растворимости, содержания и характера функциональных групп.

Правильный выбор растворителя в адсорбционной хроматографии имеет существенное значение и тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой смеси.

4.2 Распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями, причем одна из жидкостей, являющаяся неподвижной фазой, удерживается твердым носителем.

Растворители, используемые в данном методе, должны хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте, а также не взаимодействовать химически ни с анализируемым веществом, ни с адсорбентом. Чем больше полярность адсорбируемого вещества по сравнению с растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом, и наоборот, если степени адсорбции вещества и растворителя близки, то адсорбированное вещество вытесняется молекулами растворителя, и степень адсорбции вещества понижается.

Растворитель продвигается через неподвижную фазу, увлекая находящиеся на носителе вещества. В процессе хроматографирования происходит распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами до того момента, пока достигнется состояние равновесия. Константа равновесия зависит от выбранных растворителей, а также природы хроматографируемого вещества. Эту величину K называют *коэффициентом распределения Нерн-*

ста:

$$K=C_1/C_2, \quad (4.1)$$

где C_1 и C_2 — молярные концентрации вещества в обеих фазах.

Согласно закону Нернста для определенного вещества и определенной системы фаз коэффициент распределения есть величина постоянная, которая не зависит от концентрации вещества. Изотерма представляет собой прямую линию, поэтому половина вещества на хроматограмме имеет симметричную форму.

Из-за различия в значении K индивидуальные вещества перемещаются по колонке с разной скоростью, и благодаря этому достигается их разделение. В зависимости от природы носителя, свойств жидкой неподвижной фазы, а также способа проведения эксперимента распределительная хроматография делится на колоночную, бумажную и тонкослойную. В колоночной и тонкослойной применяется любой твердый носитель, который прочно удерживает неподвижную фазу, легко пропуская подвижную жидкую фазу, не вызывая побочных явлений. В качестве таких носителей чаще всего применяют силикагель, кизельгур, гипс, цеолиты, крахмал, целлюлозу, диатомит.

В распределительной хроматографии полярных соединений неподвижной фазой обычно служит вода, а подвижной фазой является не смешивающийся с ней органический растворитель, насыщенный водой. Для разделения неполярных веществ применяют обращенную распределительную хроматографию, когда носитель пропитывается неполярными органическими веществами. Полярной фазой служат полярные органические растворители, которые обычно насыщают неподвижной фазой. Для разделения веществ со средней полярностью в качестве неподвижной фазы применяют некоторые нелетучие полярные жидкости, такие, как формамид, полиэтиленгликоль. Подвижной фазой служат малополярные и неполярные жидкости, в частности хлороформ и гептан, насыщенные неподвижной фазой.

В распределительной колоночной хроматографии движение зон компонентов разделяемой смеси может быть количественно охарактеризовано величиной R_F , называемой *подвижностью*:

$$R_F=S/S_n+K_pS_n, \quad (4.2)$$

где S — поперечное сечение колонки;

S_n — поперечное сечение подвижной жидкой фазы;

S_H — поперечное сечение неподвижной жидкой фазы;

K_p — коэффициент распределения.

Так как в случае бумажной хроматографии или хроматографии в тонком слое величину R_f измерить невозможно, то для характеристики поведения зон в этих случаях вводят величину R_f' :

$$R_f' S_n / S = S_n / S_n + K_p S_H, \quad (4.3)$$

R_f' — скорость движения фронта подвижной фазы

Величину R_f' можно выразить также через смещение зоны при промывании чистым растворителем. Смещение зоны x при промывании колонки чистым растворителем, объем которого равен V , может быть определено из уравнения

$$X = V / S_n + K_p S_H, \quad (4.4)$$

откуда

$$R_f' = xS / V \quad \text{и} \quad x = R_f' V / S$$

Если смещение фронта растворителя обозначить x_f , то x_f определится равенством:

$$x_f = V / S_n \quad (4.5)$$

Тогда R_f' равно отношению смещения зоны к смещению фронта растворителя.

Величина R_f' в идеальном случае характеризует скорость продвижения зоны компонента по бумаге и зависит от природы выбранных жидких подвижных и неподвижных фаз. Следовательно, R_f' определяется только коэффициентом распределения (который зависит от температуры) и свойствами бумаги или тонкого слоя носителя.

Однако вследствие взаимодействия веществ смеси с носителем, отклонения процесса от равновесия и по другим причинам R_f' зависит от природы носителя, техники эксперимента и других факторов и поэтому не является строгой константой.

Коэффициент распределения рассчитывают из экспериментальных данных по уравнению:

$$K_p = (S_n / S_H) (1 / R_f' - 1), \quad (4.6)$$

где S_n / S_H равно отношению объемов жидких фаз.

Значения R_f для компонентов разделяемой смеси должны быть не очень большими, но и не слишком малыми. В первом случае смесь не разделится, а во втором разделение будет идти очень медленно.

4.3 Гель-хроматография

С 1960 г. развивается новый метод хроматографии, получивший название *гель-хроматографии*.

Некоторые полимеры обладают способностью содержать значительное количество прочно связанного растворителя. Если это неполярный растворитель, то гель называется гидрофобным, а если вода — гидрофильным. При этом мелкие частицы геля выглядят абсолютно сухими, хотя масса содержащегося в них растворителя часто во много раз превышает массу самого геля. В качестве гидрофильных гелей используют чаще всего гели из полиакриламида, агар-агара и декстрана, в качестве гидрофобных — гели, которые набухают в органических растворителях. Обычно это этерифицированные декстрановые гели.

Разделение на гелях основано на способности растворенных в растворителе, выступающего в качестве подвижной фазы, частиц проникать в поры геля между растворителем, содержащегося в геле и выступающего в качестве неподвижной фазы. Разделяемые вещества должны иметь очень малое сродство к гелю, чтобы не накладывались адсорбционные взаимодействия.

Гели используются для отделения крупных органических молекул от мелких — *гель-фильтрация*; для разделения молекул с разной молекулярной массой (отличие должно быть не меньше чем несколько сот единиц атомной массы) — *гель-хроматография*; для определения молекулярной массы полимеров. Хроматография на гелях широко используется в биохимических исследованиях.

4.4 Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы входящие в состав ионообменника. Нерастворимые высокомолекулярные соединения, содержащие способные к ионизации функциональные группы, образуют с ионами противоположного заряда нерастворимые соли. В зависимости от характера ионизирующих групп иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Существуют также амфотерные иониты, способные осуществлять од-

новременный обмен катионов и анионов. Такие ионообменники носят название *амфолитов*.

Можно представить, что ионит состоит из каркаса, который обладает положительным или отрицательным зарядом компенсируемым зарядами противоионами, так что в целом ионит нейтрален. Если ионит, содержащий противоионы А, поместить в раствор, в котором находятся ионы В того же заряда, то ионы А будут покидать ионит и переходить в раствор, а ионы В будут в строго эквивалентном количестве связываться с ионитом:

Так, например, если через катионит пропускать глицин, загрязненный хлоридом бария, то катионы, вытесняя ионы H^+ , будут «садиться» на катионит. Если затем через колонку с этим катионитом пропускать водный раствор аммиака, то аммиак вытеснит глицин, а ионы Ba^{2+} останутся связанными с катионитом. В выходящем из колонки аммиачном растворе будет находиться очищенный от ионов Ba^{2+} глицин.

К числу важнейших свойств ионообменников относится их *объемная емкость*. Это постоянная величина, определяемая числом ионов, которые определяют заряд каркаса. Объемную емкость обычно выражают в моль-эквивалентах или в миллиграмм-эквивалентах сорбируемого иона на грамм отмытого от сорбированного вещества сухого ионита, находящегося в водородной (для катионита) и хлоридной (для анионита) форме.

Равновесное отношение концентраций или активностей ионов в твердой фазе является линейной функцией. Откладывая по оси ординат равновесные отношения в твердой фазе, а по оси абсцисс равновесные отношения в растворе, можно получить *изотермы ионного обмена*. Константа ионного обмена равна тангенсу угла наклона изотермы к оси абсцисс.

4.5 Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Тонкослойная хроматография представляет собой эффективный метод анализа сложных смесей веществ различных классов. Сущность такой хроматографии заключается в следующем: на одну сторону небольшой стеклянной пластинки с помощью специального валика наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию слоя сорбента наносят пробы веществ и их смесей; край пластинки ниже стартовой линии погружают в систему растворителей, налитую в широкий сосуд с пришлифованной крышкой. За счет капиллярных сил растворитель продвигается по пластинке. По мере продвижения жидкости по пластинке смесь веществ раз-

деляется. Границу подъема жидкости, или линию фронта, отмечают, пластинку сушат и проявляют. Отмечают положение пятен, соответствующих исследуемым веществам и находящихся между линией старта и линией фронта жидкости. Для этого измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии. Далее определяют расстояние от линии фронта жидкости до стартовой точки. Отношение этих отрезков обозначают через константу H_u , характеризующую положение веществ на хроматограмме.

Таким образом, данная константа характерна для исследуемого соединения на данном сорбенте и в данной системе растворителей. Однако её значение зависит от ряда факторов, например качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителя, положения стартовой линии и температуры. Для более надежной идентификации веществ, часто применяют вещества-свидетели. На пластинке рядом с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество и сравнивают положение пятен на хроматограмме.

Для разделения смесей веществ в тонком слое применяют как адсорбционную, так и распределительную и ионообменную хроматографии.

4.5.1 Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента

Готовя тонкий слой сорбента, для аналитических целей используют стеклянные пластинки. При хроматографировании применяют закрепленный и незакрепленный слои сорбента. Для получения закрепленного слоя сорбент закрепляют на стекле, с помощью фиксаторов (гипс, крахмал), путем нанесения на поверхность пластинки наносят сорбционную массу в виде суспензии из сорбента, фиксатора и воды, выравнивают ее на поверхности пластинки. Затем сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре 15-20 мин и активируют, нагревая в сушильном шкафу или выдерживая 24 ч на воздухе при 20° С.

Метод получения незакрепленного слоя более прост. Сорбент нужной активности насыпают на стекло, лучше матовое, и разравнивают стальным валиком, на концах которого имеются утолщения 0,5-1 мм, или стеклянной трубкой, на концы которой надеты резиновые кольца.

Объем пробы играет существенную роль при разделении веществ с помощью хроматографии. Если нанести очень много вещества, то получатся чересчур большие и плохой формы пятна, поэтому пробы испытуемых веществ наносят на пластинку в виде растворов в подходящем растворителе точечными каплями при

помощи стеклянного капилляра. Для препаративного разделения смесей веществ пробы наносят в виде сплошной линии. Расстояние между отдельными пробами при стандартной величине пластинки должно быть не менее 2 см.

4.5.2 Разделение веществ на пластинке

Хроматография называется восходящей, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил. Для этого в стеклянный сосуд с плоским дном и шлифованной крышкой наливают растворитель в таком количестве, чтобы пластинка с нанесенным веществом погружалась в растворитель на 5 мм. Пластинки с закрепленным слоем сорбента устанавливают в камере вертикально, а с незакрепленным слоем — наклонно, под углом 15-20°.

Если растворитель поступает на пластинку сверху вниз, то хроматография называется нисходящей. Приборы для такого вида хроматографии построены по типу приборов для бумажной нисходящей хроматографии, рассматриваемой ниже.

4.5.3 Обнаружение веществ на хроматограмме (проявление пятен)

Многие вещества способны флуоресцировать в УФ-свете. Получаемые при таком облучении пятна имеют различный оттенок. Чтобы обнаружить вещества, поглощающие в УФ-области спектра, часто применяют слои сорбента с флуоресцирующим веществом или опрыскивают хроматограмму после разделения смеси раствором флуоресцирующего вещества. Пластинки вещества, поглощающие в этой области спектра, обнаруживаются в виде темных пятен. Если хроматограмму невозможно проявить оптическими методами, применяют химические, чаще всего проявление парами йода. Высушенную пластинку помещают в эксикатор с кристаллами йода и несколькими миллилитрами воды. Через 10-15 мин пластинку вынимают и оставляют на воздухе до испарения избытка йода. На светлом фоне образуются окрашенные пятна веществ.

Проявлять пятна можно, опрыскивая из пульверизатора реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами. После опрыскивания иногда приходится нагревать пластинку до 80-100 °С и выше.

4.6 Колоночная хроматография

Колонками для хроматографического анализа пользуются как в адсорбционной, так и в распределительной и ионообменной хроматографии. Наиболее применимыми являются колонки диаметром до 10 см и высотой 10-150 см.

4.6.1 Заполнение колонок адсорбентом или носителем и регулирование потока жидкости

Адсорбент помещают в колонку так, чтобы он образовал столбик равномерной плотности. Тяжелые сыпучие адсорбенты просто насыпают в колонку, уплотняя постукиванием по колонке стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Загрузку оксида алюминия рекомендуется проводить непосредственно в колонку наполненную растворителем. Адсорбент возможно загружать в колонку и в виде суспензии в растворителе. Столбик адсорбента удерживается в колонке с помощью тампона из стеклянной ваты или пористой пластинки, которые располагаются в нижней части колонки.

Для распределительной хроматографии твердый носитель растирают с растворителем, являющимся неподвижной фазой, затем суспендируют во втором растворителе. Полученную жидкую кашицу равномерно вводят в колонку. Поверхность слоя носителя должна быть все время покрыта растворителем.

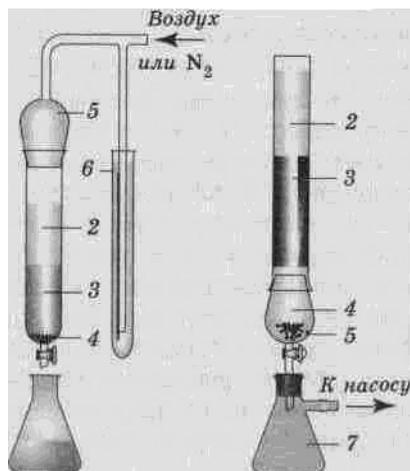


Рис. 4.1 - Хроматографические колонки:

1 - колба для автоматической подачи растворителя; 2 - растворитель; 3 - столбик сорбента; 4 - стеклянная вата; 5 - шлиф; 6 - маностат; 7 - колба Бунзена;

8 - зоны компонентов смеси

Если растворитель проходит через колонку с адсорбентом очень медленно, лучше работать под давлением, которое создают специальным насосом или прибором для создания повышенного давления (не более 1 атм). Но, ускоряя прохождение растворителя через колонку, можно удалить и растворитель из нижней части колонки.

Скорость потока растворителя регулируют с помощью крана на выходе из колонки или уменьшая скорость поступления жидкости на колонку.

4.7 Хроматографические методы анализа

4.7.1 Газовая хроматография

Эффективным методом разделения летучих, термостабильных соединений является газовая хроматография. Под определение таких соединений отвечают всего около 5 % известных органических соединений, однако именно они составляют до 80% соединений, используемых человеком в сфере производства и быта. В данном методе в качестве подвижной фазы применяют газ-носитель, чаще всего азот, который протекает через неподвижную фазу, имеющую большую поверхность. Применение газ-носителя обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке, не взаимодействуя при этом ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой.

На рис. 4.2 показана принципиальная схема хроматографа. Газовый хроматограф представляет собой совокупность нескольких узлов.

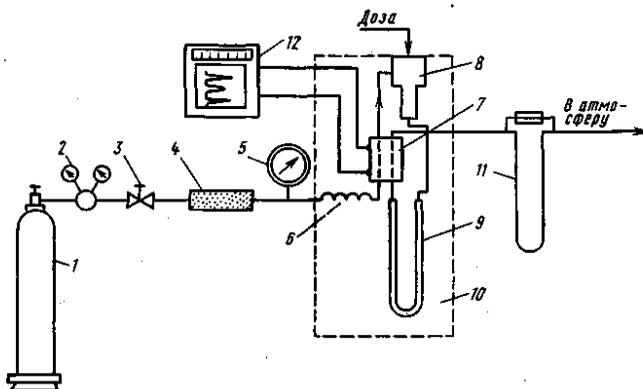


Рис. 4.2 - Принципиальная схема газового хроматографа. 1 – баллон с газом; 2 – редуктор; 3 – регулирующий вентиль; 4 – осушительная трубка; 5 – манометр; 6 – подогреватель; 7 – катарометр; 8 – дозатор; 9 – хроматографическая колонка; 10 – термостат; 11 – реометр; 12 – самописец.

Газ-носитель из баллона высокого давления 1 через редуктор 2 и вентиль тонкой регулировки 3 поступает в осушительную трубку 4, наполненную прокаленным хлоридом кальция и молекулярными ситами для очистки газа-носителя от посторонних газов и паров.

Затем, минуя манометр 5, проходит через подогреватель 6 в ячейку катарометра 7 и узел ввода пробы 8. Захватив пробу анализируемой смеси в виде пара или газа, которую вводят в колонку через резиновую мембрану узла ввода пробы, газ-носитель направляется в хроматографическую колонку 9.

В колонке анализируемая смесь разделяется. Захватив пробу анализируемой смеси в виде пара или газа, которую вводят в колонку через резиновую мембрану узла ввода пробы 8, газ-носитель направляется в хроматографическую колонку 9.

В колонке анализируемая смесь разделяется на составные компоненты. Колонка и детектор термостатируются воздушным или водяным термостатом 10. По выходе из колонки газ-носитель вместе с вымываемыми из нее компонентами поступает в измерительную ячейку катарометра, а далее через реометр 11 или другой измеритель скорости потока направляется в атмосферу. Хроматограмма записывается электронным потенциометром 12.

Детекторы, используемые в газовой хроматографии можно разделить на интегральные и дифференциальные. *Интегральные детекторы* позволяют зарегистрировать изменение во времени суммарного количества всех компонентов, а дифференциальные позволяют измерить мгновенную концентрацию компонентов. На рис. 4.3 показан общий вид интегральной (а) и дифференциальной (б) хроматограмм.

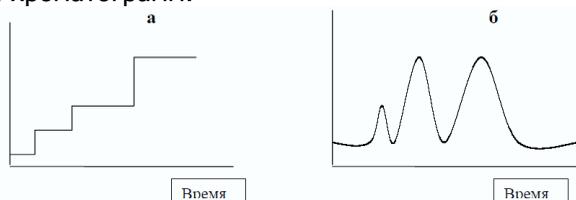


Рис. 4.3 Общий вид: а) интегральной; б) дифференциальной хроматограмм

Дифференциальные детекторы можно разделяют на концентрационные и потоковые. В **концентрационном детекторе** сигнал определяется текущей концентрацией в ячейке и регистрируется многократно. Детектором такого типа является катарометр. **Потоковый детектор** регистрирует сигнал однократно, сигнал определяется мгновенным значением концентрации. Пример такого детектора является пламенно-ионизационный детектор.

Различают два варианта метода: **газо-адсорбционную** и **газо-жидкостную хроматографию**.

В первом случае неподвижной фазой служит твердый носитель, во-втором - неподвижной фазой является вязкая, нелетучая жидкость, нанесенная на инертный носитель.

Газо-адсорбционная хроматография это метод анализа смесей газов и легколетучих веществ. Разделение основано на различии в адсорбции на поверхности твердого носителя - адсорбента. В качестве адсорбентов используют пористые носители, обладающие химической, физической и термической стабильностью, равномерным распределением по размеру пор и известной адсорбционной активностью. Адсорбционная активность зависит от удельной поверхности, которая определяется геометрической структурой носителя, а также удельной поверхностной энергии определяемой химической структурой поверхности.

На практике чаще используют газо-жидкостную хроматографию. Разделение компонентов достигается за счет многократного повторения процессов распределения между подвижной и неподвижной (газовой и жидкой) фазами. Скорость миграции компонентов зависит от их летучести и способности растворяться в неподвижной жидкой фазе. Компоненты с низкой растворимостью в жидкой фазе и наибольшей летучестью при данной температуре продвигаются по колонке быстрее, и, наоборот, компоненты с низкой летучестью и высокой растворимостью обладают малой подвижностью. Чем больше подвижность, тем меньше время удерживания.

4.7.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография - метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой является жидкость. Высокоэффективная жидкостная хроматография ВЖХ также называемая жидкостной хроматографией высокого давления - это один из методов хроматографического анализа, в котором подвижной фазой служит жидкость, движущаяся через хроматографическую колонку, заполненную неподвижной фазой. Ко-

лонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии характеризуются высоким гидравлическим сопротивлением на входе.

В результате комбинации ограниченного числа сорбентов и неограниченного числа, различных по составу, подвижных фаз возможно решение чрезвычайно большого числа встречающихся на практике задач. Метод ВЖХ применим для разделения значительно более широкого круга веществ, чем газовая хроматография, поскольку большая часть веществ не обладает летучестью, а многие вещества неустойчивы при высоких температурах. В ВЖХ разделение обычно происходит при комнатной температуре.

4.7.3 Газовая хромато-масс-спектрометрия

Одним из наиболее эффективных методов анализа сложных смесей можно считать газовую хромато-масс-спектрометрию. Возможности газовой хроматографии и масс – спектрометрии дополняют друг друга, позволяя получать большой объем информации об исследуемом образце.

Газовой хроматографии и масс-спектрометрии присущи общие особенности, так в обоих случаях:

- анализ вещества проводится в газовой фазе;
- количество вещества, необходимое для одного анализа составляет около 10^{-6} г;
- скорости выполнения анализов в обоих методах могут быть согласованы таким образом, что в процессе элюирования (вымывания растворителем) одного хроматографического пика можно измерить несколько полных масс-спектров.

Для снижения давления используется молекулярный сепаратор. Одним концом сепаратор соединен с хроматографической колонкой, а другим с ионным источником масс-спектрометра. Сепаратор удаляет из газового потока, выходящего из колонки, основную часть газа-носителя, а органическое вещество пропускает в масс-спектрометр. Давление при этом понижается до рабочего давления масс-спектрометра. Для этого используется такие процессы массопереноса, как:

- эффузия через узкие поры и щели;
- диффузию в расширяющейся газовой струе;
- диффузию через полупроницаемые мембраны.

Эти процессы используются в эффузионном, струйном и мембранном молекулярных сепараторах, соответственно.

Для ионизации используется ионный удар, однако более интересным представляется - химическая ионизация. При этом способе источник ионов заполняется газом-реактантом, иониза-

ция которого происходит с помощью электронного удара, а превращения молекул определяемых соединений в ионы происходит за счет взаимодействия с ионами газа-реактанта или «медленными» электронами. Когда образовавшиеся ионы не разваливаются на более мелкие фрагменты, оставаясь в виде молекулярных ионов, ионизация называется «мягкой».

5. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ОБЪЕКТОВ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ВЕЩЕСТВ

5.1 Экстракция

Экстракция представляет собой процесс выделения вещества из смеси с помощью растворителя. Метод применяется в тех случаях, когда необходимы концентрирование и очистка одного вещества, а также для разделения и очистки всех компонентов смеси. Простейшим видом является встряхивание раствора, взвеси или эмульсии (чаще всего водных) с другим растворителем, не смешивающимся с первым. В зависимости от особенностей проведения процесса различают следующие его разновидности:

-*мацерация* — твердое вещество экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;

-*дигерирование* — твердое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при нагревании;

-*перколяция* - твердое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;

-*перфорация* - вещество экстрагируют из раствора непрерывно циркулирующим растворителем; при использовании противотока, процесс носит название противоточной перфорации;

-*противоточте распределение* — вещество экстрагируют противоточным методом с перераспределением его между двумя жидкими фазами.

Экстракция в системе «твердое вещество — жидкость».

Эффективность экстрагирования твердого вещества жидкостью определяется прежде всего растворимостью и скоростью перехода из одной фазы в другую. Для изменения растворимости проводится подбор оределенного растворителя. Увеличение скорости перехода вещества из твердой фазы в жидкую можно достичь путем увеличения поверхности соприкосновения фаз. Этого можно достичь измельчением вещества перед экстракцией, перемешиванием, подачей свежего растворителя на границу фаз или при помощи противотока.

Мацерация (или, при нагревании, *дигерирование*) — это

процесс, при котором измельченное твердое вещество размешивают с растворителем и затем фильтруют или декантируют (сливают с осадка). Для более полного извлечения операцию повторяют несколько раз, используя небольшие порции свежего растворителя.

Перколяцию или непрерывная экстракция проводится в специальных приборах (рис. 5.1).



Рис. 5.1 - Перколятор

Простейший перколятор представляет собой воронку, снабженную краном для регулирования скорости потока. Перед заполнением в суженную часть перколятора помещают комочек ваты. Затем перколятор заполняют веществом. Растворителю дают возможность просачиваться через него под действием собственного веса. Выпускной кран открывают так, чтобы при подаче растворителя уровень жидкости в перколяторе оставался постоянным.

Большая эффективность процесса достигается с помощью противоточного принципа. Он заключается в том, что материал, который содержит больше всего экстрагируемого вещества, омывается наиболее концентрированным раствором, а экстрагированный материал в верхних слоях омывается чистым растворителем.



3

Рис. 5.2 - Экстрактор Сокслета.

1 - обратный холодильник, 2 - экстракционный сосуд, 3 - приемная колба

Более целесообразно использовать автоматически работающие приборы, например, экстрактор Сокслета (рис. 5.2), в котором применено сифонное сливное устройство и регенерирование растворителя. Экстрактор состоит из 3 частей 1 обратный холодильник, 2 экстракционный сосуд, 3 приемная колба, соединенных между собой посредством шлифов.

Непрерывные экстракторы позволяют проводить длительную экстракцию со сравнительно небольшим объемом растворителя. Экстрагируемый материал помещают или непосредственно в экстракционный сосуд, или в специальный патрон из фильтровальной бумаги, который вставляют в экстракционный сосуд. Пары растворителя из перегонной колбы конденсируются в холодильнике, и растворитель капает на материал в патроне. Когда экстракционный сосуд наполнится до сгиба сливной трубки, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу, и весь процесс повторяется.

Содержание компонента (%) определяется по формуле:

$$X = \frac{g_1 - g_2}{g} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где g_1 – вес колбы с исследуемым компонентом, г;

g_2 – вес пустой колбы, г;

g – вес сухого вещества, г.

Экстракция в системе «жидкость – жидкость».

Распределение растворенного между жидкими фазами вещества определяется законом распределения Нернста.

Отношение равновесных концентраций вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и равных по объему жидких фазах, при определенной температуре — величина постоянная, называемая *коэффициентом распределения*:

$$C_A / C_B = K \quad (5.2)$$

Применяемый для экстракции растворитель должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого оно экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществима в том случае, когда коэффициент распределения значительно отличается от 1 ($K > 100$). Два вещества с коэффициентами распределения K_1 и K_2 в идеальном случае распределяются между жидкими фазами независимо друг от друга. Если разность в их коэффициентах достаточно велика, то их можно разделить простой экстракцией. Трудность разделения определяется величиной β - фактором разделения, определяемого отношением большего коэффициента распределения к меньшему:

$$\beta = K_1 : K_2 \geq 1 \quad (5.3)$$

Оба вещества можно удовлетворительно разделить простой экстракцией только в случае, если $\beta > 100$. Для разделения смесей с $\beta \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции.

Выбор растворителей.

При выборе экстрагента, необходимо учитывать следующие факторы:

1. Взаимная растворимость фаз. Наиболее эффективными считаются растворители, которые ограниченно растворимы друг в друге. Например, бензол-вода, хлороформ-вода, петролейный эфир- метанол.

2. Растворимость данного вещества и селективность растворителя. Вещества, в которых преобладают гидрофобные группы, лучше растворимы в неполярных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. И напротив, вещества с гидрофильными группами обычно хорошо растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью.

3. Устойчивость вещества в растворе.

4. Чистота и устойчивость растворителя.

5. Достаточное различие плотности обеих фаз.

6. Склонность к образованию эмульсий. Часто, особенно при экстрагировании щелочных растворов, образуются эмульсии, разрушить которые возможно, добавляя небольшие количества противовспенивающих средств, насыщая поваренной солью или фильтруя раствор.

7. Простота в обращении и безопасность. Следует помнить,

что такие растворители, как эфир, сероуглерод и углеводороды, очень легко воспламеняются.

8. Легкость удаления растворителя из экстракта.

Процесс экстрагирования. Водный раствор смешивают с экстрагентом в делительной воронке (1/5-1/3 объема раствора). Делительную воронку заполняют не более чем на 2/3 объема, закрывают пробкой и взбалтывают смесь. Периодически, осторожно открывают кран, во избежание выброса раствора кран должен быть направлен вверх, чтобы выпустить образующиеся пары. Если растворитель огнеопасен, гасят все близко расположенные горелки. Работая с сильноокислыми, щелочными или раздражающими веществами, необходимо надевать защитные очки!

После отстаивания разделяют образовавшиеся слои. Нижний сливают через кран делительной воронки, не забывая открыть пробку, а верхний всегда выливают через верхнее отверстие.

При однократном процессе в экстракт переходит лишь определенное количество вещества. Оно зависит от объема экстрагирующего растворителя и концентрации экстрагируемого вещества в растворе. Поэтому вещества, даже плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя-четырьмя небольшими порциями растворителя. Определить закончена экстракция или нет, можно путем высушивания небольшой порции экстракта на часовом стекле, до испарения растворителя, и путем наблюдения определить, остается ли при этом экстрагируемое вещество. Окончание экстракции окрашенных веществ обычно определяют по прекращению окрашивания экстрагирующего растворителя.

Полученный экстракт очищают от посторонних веществ, увлеченных с растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают: встряхивают несколько раз с разбавленным водным раствором щелочи (или гидрокарбоната натрия) либо кислоты и несколько раз промывают водой. После этого экстракт высушивают подходящими осушителями.

5.2 Непрерывная экстракция (перфорация)

В случае, когда вещество хорошо растворимо в воде, для его выделения обычно применяют непрерывную экстракцию. Ее осуществляют в экстракторах непрерывного действия или перфораторах. Этот способ позволяет извлекать вещество из жидкости небольшим количеством растворителя.

Перфорацию более легкими, чем вода, растворителями (например, эфиром или бензолом) осуществляют в приборах типа

изображенных на рис. 5.3 а, более тяжелыми растворителями (CHCl_3 , CCl_4) — в приборах типа изображенных на рис. 5.3 б.

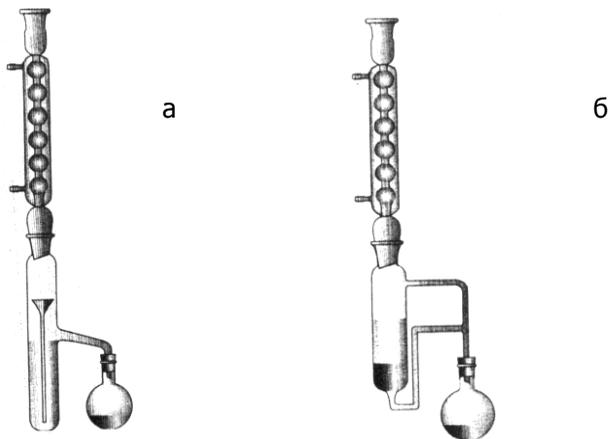


Рис. 5.3 - а) Перфоратор для экстрагирования жидкостью с низкой плотностью б) Перфоратор для экстрагирования жидкостью с высокой плотностью

Растворитель испаряют в колбе и конденсируют его пары в обратном холодильнике. Конденсат в виде мелких капель, проходя через раствор, постепенно, обогащается экстрагируемым веществом и стекает через перелив обратно в колбу. Таким образом, оказывается возможным экстрагировать вещества с коэффициентом распределения $K = 1,5$.

5.3 Противоточное распределение

Противоточное распределение используется для разделения сложных смесей и обнаружения малых примесей, которые содержит сырье.

Противоточное распределение позволяет решать следующие вопросы.

1. Определять минимальное содержание компонентов в исследуемой смеси.
2. Выделить отдельные компоненты в микроколичествах с высокой степенью чистоты.
3. Определить отдельные физико-химические константы.
4. Определить процентное содержание компонентов в смеси.

Основные методы аналитического контроля в противоточ-

ном распределении: непосредственное взвешивание остатков после упаривания, титрование разбавленными кислотами и щелочами, спектральный анализ, колориметрия и нефелометрия, поляриметрия, полярография, рефрактометрия, хроматография на бумаге, электрофорез, определение молекулярной массы.

В последнее время в связи с широким распространением хроматографических методов метод противоточного распределения стал применяться в лабораторной практике очень редко.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криштафович, Д.В. Физико-химические методы исследования. Учебник / В.И. Криштафович, Д.В. Криштафович, Н.В. Еремеева. — СПб.: Дашков и Ко, 2015.- 208 с.
2. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
3. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. В 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа. Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. — М.: Юрайт, 2014.- 356 с.
4. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Том 1/ Под ред. А. А. Ищенко. - СПб.: Академия, 2012.- 352 с.
5. Бегунов, А.А. Методы и средства аналитических измерений: учеб. пособие/ А.А. Бегунов, А.А. Коваль. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2012. - 128 с.
6. Дулов, Е.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: учебно – метод. пособие для студентов физического факультета/ Е.Н. Дулов, Н.Г. Ивойлов. - Казань: Изд-во Казан. гос. унив., 2008. – 50 с.
7. Носенко, В.А. Физико-химические методы обработки материалов / В.А. Носенко, М.В. Даниленко. — СПб.: ТНТ, 2012.- 196 с.
8. Конюхов, В.Ю. Хроматография / В.Ю. Конюхов. — СПб.: Лань, 2012.- 224 с.
9. Рассел, Д. Хроматография / Д. Рассел — М.: Книга по Требованию, 2012.- 110 с.
10. Харитонов, Ю.Х. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. Практикум / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю. Григорьева. — М.: ГЭОТАР-

Медиа, 2012.- 368 с.

11. Грачева И.М. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов / И.М. Грачева. — СПб.: Книга по Требованию, 2012.- 177 с.

12. Шаповалова, Е. Н. Хроматографические методы анализа: метод. пособие для специального курса / Е. Н Шаповалова, А. В. Пирогов. - М: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет Москва, 2010. - 211 с.

13. Морозова, Ю.П. Методы УФ- и ИК-спектроскопии в анализе лекарственных препаратов и растительных масел: учебно-методическое пособие/ сост. Ю.П. Морозова, Т.Ю. Титова, Д.О. Зятыков -Томск: изд. дом ТГУ, 2017.- 44 с.

14. Лехов, А.В. Физико-химическая гидрогеодинамика / А.В. Лехов.— СПб.: КДУ, 2010. - 500 с.

15. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Том 1 / Под ред. А. А. Ищенко — М: Академия, 2010 г.- 352 с.

16. Чижик, В.И. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения / В.И. Чижик. — СПб.: Изд-во С-Петербур. ун-та, 2009. — 700 с.

17. Аналитическая химия. В 3 томах. Том 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / Под редакцией Л.Н. Москвина. — СПб.: Академия, 2008. - 304 с.

18. Кузнецов, В.В. Номенклатурные правила ИЮПАК в курсе аналитической химии. Химические методы анализа. Учебно-методическое пособие / В.В. Кузнецов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 72 с.

19. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа Учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов / Под ред. О. М. Петрухина. - М.: Химия, 2001. - 496 с.

20. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина.- М: Изд-во: Химия, 1992. - 400 с.

21. Кнорре, Д.Г. Физическая химия / Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. - М.: Высш. шк., 1990. – 416 с.

22. Алесковский, В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов. - Л.: Химия, 1988. – 376 с.

23. Практикум по физикохимическим методам анализа / Под ред. Петрухина, М.: Химия, 1987. – 115 с.

24. Ольшанова, К.М. Практикум по хроматографическому анализу / К.М. Ольшанова. - М.: Высш. школа, 1970. - 312 с.