

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»

Л.П. Поддубных

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано научно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья» и 260200.62 «Продукты питания животного происхождения»

Красноярск 2015

ББК 24.4

П 44

Рецензенты:

*И.П. Бахвалова, канд. хим. наук, руководитель
Центра испытаний и экспертиз ФБУ «Красноярский ЦСМ»
В.Ф. Дурнев, канд. хим. наук, генеральный директор
ООО «МедПроект»*

П 44 *Поддубных, Л.П.*
Физико-химические методы анализа: учеб.-метод. пособие /
Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2015. –
148 с.

Рассмотрены современные представления о физико-химических методах анализа. Основное внимание уделено теории физико-химических методов анализа, которая опирается на основные законы физики и химии и возможности их использования в аналитических целях и для практического применения. В конце каждой главы приведены вопросы и задачи.

Предназначено для внутривузовского использования в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья», 260200.62 «Продукты питания животного происхождения». Может быть использовано студентами всех направлений и специальностей, изучающих аналитическую химию.

ББК 24.4

© Поддубных Л.П., 2015

© ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», 2015

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» является вариативной частью математического и естественнонаучного цикла дисциплин подготовки студентов по направлению подготовки 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья» и 260200.62 «Продукты питания животного происхождения». Дисциплина реализуется в Институте пищевых производств кафедрой химии.

Физико-химические методы анализа как раздел аналитической химии студенты Красноярского государственного аграрного университета изучают в третьем семестре. Освоение предмета включает в себя лекции, лабораторные занятия, а также самостоятельную работу студентов, промежуточный и итоговый контроль.

Аналитическая химия – фундаментальная наука, занимающая видное место в ряду других химических дисциплин. Это не просто наука, накапливающая и систематизирующая знания. Без эффективного использования результатов исследований в этой области невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства, систем охраны окружающей среды и здравоохранения, оборонного комплекса, космических исследований, а также развитие многих смежных научных областей.

Дисциплина нацелена на формирование профессиональных компетенций: использовать в практической деятельности специализированные знания фундаментальных разделов химии для освоения физических, химических, биохимических, биотехнологических, микробиологических, теплофизических процессов, происходящих при производстве продуктов питания из растительного сырья (ПК-8); готовностью проводить измерения и наблюдения, составлять описания проводимых исследований, анализировать результаты исследований и использовать их при написании отчетов и научных публикаций (ПК-14).

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с изучением основных закономерностей химических реакций, протекающих в растворах, основ классических химических и физико-химических методов анализа, качественного и количественного анализа, методов разделения и концентрирования.

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать – цель, задачи, роль и значение методов анализа в контроле качества сырья и продуктов питания, теоретические основы различных методов анализа, классификацию и основы химических и физико-химических методов анализа, метрологические характеристики методик выполнения измерений.

Уметь – самостоятельно работать с учебной и справочной литературой, выбирать метод анализа, проводить качественный и количественный анализ вещества; выполнять расчеты, в том числе с применением методов статистической обработки результатов; применять полученные знания и навыки для анализа сырья и продуктов питания.

Владеть – техникой химического эксперимента и методами обработки его результатов, знаниями по устройству и принципам работы с основными аналитическими приборами, методами безопасной работы с химическими веществами.

В изданном ранее учебном пособии «Аналитическая химия. Курс лекций» [6] изложены теоретические основы химических методов анализа, наибольшее значение среди которых имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими. Классические методы постепенно уступают место физико-химическим.

Учебное пособие «Физико-химические методы анализа. Курс лекций» составлено в соответствии с программой курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Оно содержит разделы, соответствующие рабочей программе, посвященные изучению теоретических основ физико-химических методов, на которых в основном базируется современная аналитическая химия. Рассмотрена возможность использования этих методов в аналитических целях и практического применения различных методов, а также их возможностей и ограничений.

В конце каждой главы приведены вопросы и задачи, работа над которыми должна стимулировать более глубокое изучение материала, в конце книги приведены вопросы для экзамена и тестирования.

Изложение учебного материала в изданной книге способствует приобретению студентами основных навыков работы с учебной литературой, формированию у них стремления к самостоятельной деятельности, а также понятий логической завершенности теоретического и практического циклов аналитической химии.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Все методы количественного анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В так называемых классических методах аналитической химии (гравиметрическом и титриметрическом) в качестве таких свойств используются масса вещества и объем раствора. Однако вещество обладает совокупностью многих свойств, оно может поглощать и излучать свет, подвергаться радиоактивному распаду, проводить электрический ток и т.п. Поэтому классические методы постепенно уступают место физико-химическим методам (инструментальным) анализа.

Использование различных физических и физико-химических свойств вещества в аналитических целях лежит в основе физико-химических методов анализа.

Эти методы обладают многими существенными достоинствами:

1. Высокая чувствительность, которая позволяет легко проводить определения при очень малом содержании компонента (10^{-5} % и меньше). Некоторые методы настолько чувствительны, что позволяют считать чуть ли не отдельные атомы (измерения радиоактивности). В области малых концентраций классические методы вообще неприменимы, и анализ может быть выполнен только физико-химическими методами.

2. Экспрессность, т.е. быстрота получения результатов. Физико-химические методы успешно конкурируют с классическими и в области средних концентраций, так как даже приближенный результат анализа, полученный в течение нескольких минут, нередко является более ценным, чем самые точные данные, полученные через несколько часов или дней. Например, своевременная информация о составе сырья, о степени протекания процесса дает возможность технологу активно вмешиваться в ход технологического процесса и вводить необходимые коррективы.

3. Универсальность. В настоящее время можно провести анализ любого объекта, используя тот или иной метод анализа.

Физико-химические методы анализа позволяют проводить анализ на расстоянии (анализ лунного грунта, анализ морских вод на больших глубинах и т.д.).

Анализ с помощью некоторых физико-химических методов может быть выполнен без разрушения образца (недеструктивный анализ), что имеет большое значение для медицины, криминалистики, некоторых отраслей промышленности и т.д.

Часто практический интерес представляет так называемый локальный анализ, который позволяет провести определение компонента в данной «точке» образца, распределение элемента по поверхности анализируемого объекта. Этот анализ имеет особенно большое значение в минералогии, криминалистике, археологии, металловедении, где состав отдельных включений определяет качество материала.

4. Экономичность. Несмотря на некоторую дороговизну приборов, физико-химические методы анализа достаточно быстро окупают затраты, так как сокращается время анализа, увеличивается производительность, сокращаются затраты на обслуживающий персонал и реактивы.

5. Возможность автоматизации. Использование электронных средств в аналитической химии является перспективным не только для расчета результатов анализа и статистической обработки, но и для решения других аналитических задач. С их помощью можно более надежно выделять аналитический сигнал, проводить более четкое разрешение перекрывающихся сигналов. Компьютеры, встроенные в аналитические приборы, значительно расширяют возможности этих приборов.

Все эти достоинства открывают перед физико-химическими методами самые широкие перспективы применения их в производстве, медицине, технике и науке.

Исключительное значение эти методы имеют для решения таких важных задач, как улучшение качества продуктов питания, лекарств, повышение эффективности производства, охрана окружающей среды, очистка питьевых и сточных вод, препаратов, получение продуктов высокой степени чистоты.

Погрешности анализа физико-химическими методами составляют в среднем 2–5 %, что несколько превышает погрешности классических методов анализа. Однако такое сравнение относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (10^{-3} % и менее) классические методы вообще непригодны, а при больших концентрациях физико-химические методы успешно конкурируют с ними, а некоторые даже превосходят классические методы по точности (например, кулонометрия). В на-

стоящее время погрешность определений физико-химическими методами снижается за счет конструирования более точных приборов и совершенствования методик анализа.

Однако классические химические методы своего значения не потеряли. Они используются там, где при высоком содержании определяемых компонентов не требуются ограничения по времени проведения анализа.

Недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их применения используются стандартные растворы, эталоны, а также часто градуировочные графики.

В группе физико-химических методов анализа иногда выделяют физические методы. Четкого и однозначного критерия для такого выделения нет, поэтому выделение физических методов в отдельную группу принципиального значения не имеет.

Общее число физико-химических методов анализа велико – оно составляет несколько десятков, но наибольшее практическое применение находят три группы.

Самые распространенные методы анализа:

- 1) оптические;
- 2) электрохимические;
- 3) хроматографические.

Среди указанных трех групп самой обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа оптических методов анализа. Перечень групп является далеко неполным. Сюда не вошли многие методы (кинетические, радиометрические, масс-спектральные и др.), что, конечно, нельзя считать признаком их второстепенности.

Физико-химические методы анализа основаны на использовании физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала) и нахождении его зависимости от природы вещества и содержания его в анализируемой пробе.

Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два методических приема: метод прямых измерений и метод титрования (косвенных измерений).

В прямых методах используется непосредственно зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Качественной характеристикой являются свойства, зависящие от природы вещества (длина волны в спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии и др.), количественной характе-

ристикой служит интенсивность сигнала (интенсивность спектральной линии в первом случае и сила диффузионного тока – во втором).

В косвенных методах (методах титрования) в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала и строится кривая титрования в координатах: интенсивность сигнала – объем добавленного титранта (мл). Кривые титрования могут иметь различный вид, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с активностью определяемого вещества, титранта или продукта реакции. По кривой титрования находится точка эквивалентности. Расчеты проводятся как при обычном титровании, используя закон эквивалентов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На измерении каких свойств основаны физико-химические методы анализа?
2. В чем заключаются достоинства физико-химических методов анализа?
3. Приведите области применения физико-химических методов анализа.
4. Какая зависимость лежит в основе использования физико-химических методов в количественном анализе?
5. Приведите классификацию физико-химических методов анализа по измеряемому параметру. Какие группы методов используются наиболее часто?

Глава 2 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Общая характеристика оптических методов анализа

Оптические методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением.

2.1.1. Электромагнитное излучение и его свойства

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью.

Эта энергия существует в различных формах, из которых наиболее легко распознаются свет и тепло.

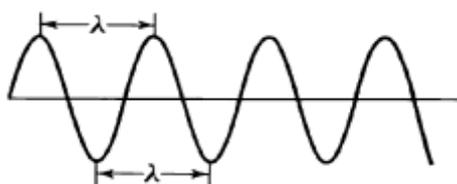
Распространение электромагнитного излучения удобнее представить в виде волнового процесса, характеризующегося такими параметрами, как скорость, частота, длина и амплитуда волны. В отличие от других волновых процессов, например, звука, для передачи электромагнитного излучения не нужна проводящая среда, оно легко распространяется в вакууме.

Но для объяснения явлений, связанных с поглощением или излучением энергии, необходимо представлять излучение и в виде потока дискретных частиц, называемых фотонами.

Электромагнитное излучение удобно представить в виде электрического силового поля, колеблющегося перпендикулярно направлению распространения волны.

Электромагнитное излучение Волновые свойства

1. λ – длина волны – расстояние между двумя последующими максимумами или минимумами волны. Измеряется в нанометрах (нм), ангстремах (Å) или микрометрах (мкм).



$$1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$$

$$1\text{Å}=10^{-10}\text{м}$$

$$1\text{мкм}=10^{-6}\text{м}$$

2. P – период излучения – время, необходимое для прохождения каждого последующего максимума через фиксированную точку пространства (с).

3. ν – частота – число колебаний поля в секунду. Единица измерения – герц (Гц).

$$1\text{ Гц} = \text{сек}^{-1}.$$

$$\nu = 1/P.$$

4. σ – волновое число – число волн, приходящихся на 1 см.

$$\sigma = 1/\lambda .$$

5. S_i – скорость распространения – скорость, с которой фронт волны движется через какую-либо среду.

$$S_i = \nu \cdot \lambda \text{ (см/с);}$$

$$S_{\text{вак}} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ (см/с).}$$

6. Φ – мощность излучения – энергия потока, падающего на данную поверхность за 1 с.

$$\Phi = \Delta E / \Delta t \text{ (Вт).}$$

I – интенсивность (мощность, приходящаяся на единицу телесного угла).

Электромагнитное излучение **Дискретные свойства**

E – энергия излучения (Дж или Ккал).

$$E = h \cdot \nu.$$

1 кал \approx 4,2 Дж.

h – постоянная Планка.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{с} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}.$$

Выражая ν через λ и σ , получим

$$E = h \cdot S_i / \lambda = h \cdot S_i \cdot \sigma.$$

2.1.2. Электромагнитный спектр

Электромагнитные волны классифицируются по длине волны или связанной с ней частотой волны. Совокупность длин волн или частот (энергий) представляет собой электромагнитный спектр излучения. Электромагнитный спектр охватывает огромную область длин волн или энергий. Качественную характеристику основных областей электромагнитного излучения изобразим в виде логарифмической шкалы (табл. 1).

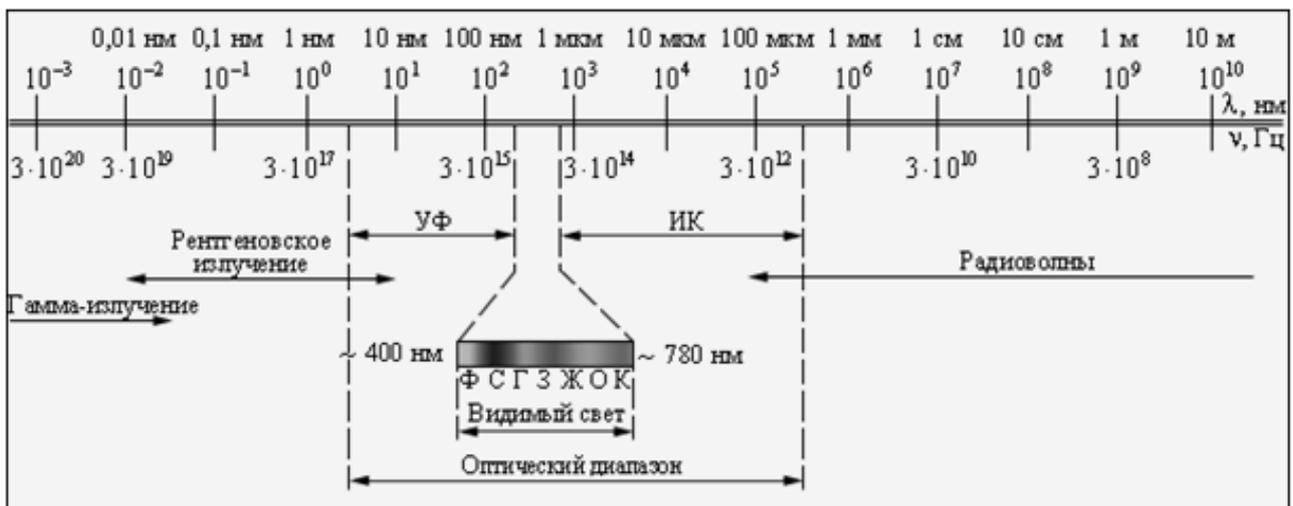
Различные участки электромагнитного спектра отличаются по способу излучения и приема волн, принадлежащих тому или иному участку спектра. По этой причине между различными участками электромагнитного спектра нет резких границ, но каждый диапазон обусловлен своими особенностями.

Радиоволны изучает классическая электродинамика. Инфракрасное световое и ультрафиолетовое излучение изучает как классическая оптика, так и квантовая физика. Рентгеновское и гамма-излучение изучается в квантовой и ядерной физике.

Рассмотрим спектр электромагнитных волн более подробно.

Таблица 1

Шкала электромагнитных излучений



Радиоволны

Радиоволны представляют собой электромагнитные волны, длины которых более 1 мм (частота меньше 10^{11} Гц) и менее 10 км (частота выше 10^5 Гц).

Радиоволны делятся:

1) на длинные волны в интервале длин от 10 км до 300 м (частота в диапазоне 10^5 Гц – 10^6 Гц);

2) средние волны в интервале длин от 300 м до 100 м (частота в диапазоне 10^6 Гц – $3 \cdot 10^6$ Гц);

3) короткие волны в интервале длин волн от 100 м до 10 м (частота в диапазоне $3 \cdot 10^6$ Гц – $3 \cdot 10^7$ Гц);

4) ультракороткие волны с длиной волны меньше 10 м (частота больше $3 \cdot 10^7$ Гц).

Ультракороткие волны в свою очередь делятся:

а) на метровые волны;

б) сантиметровые волны;

в) миллиметровые волны.

Волны с длиной волны меньше чем 1 м (частота больше, чем $3 \cdot 10^8$ Гц) называются микроволнами, или волнами сверхвысоких частот (СВЧ-волны).

Волны всех радиодиапазонов широко используются в технике – дециметровые и ультракороткие метровые волны применяются для телевидения и радиовещания в диапазоне ультракоротких волн, обеспечивая высокое качество приема сигнала в пределах зоны прямого распространения волн. Радиоволны метрового и километрового диапазона применяются для радиовещания и радиосвязи на больших расстояниях в пределах Земли благодаря отражению волн от ионосферы планеты. Впрочем, сегодня этот вид связи отходит в прошлое благодаря развитию спутниковой связи.

Сантиметровые волны, подобно дециметровым и метровым радиоволнам, практически не поглощаются атмосферой и поэтому широко используются в спутниковой и сотовой связи и других телекоммуникационных системах.

Более короткие СВЧ-волны также находят применения в промышленности и в быту. Достаточно упомянуть про микроволновые печи, которыми сегодня оснащены и промышленные хлебопекарни, и домашние кухни. Действие микроволновой печи основано на быстром вращении электронов в устройстве, которое называет-

ся клистрон. В результате электроны излучают электромагнитные СВЧ-волны определенной частоты, при которой они легко поглощаются молекулами воды. Когда помещают еду в микроволновую печь, молекулы воды, содержащиеся в еде, поглощают энергию микроволн, движутся быстрее и таким образом разогревают еду. Иными словами, в отличие от обычной духовки или печи, где еда разогревается снаружи, микроволновая печь разогревает ее изнутри.

Инфракрасное, видимое и ультрафиолетовое излучения

Инфракрасное, световое, включая ультрафиолетовое, излучения составляют оптическую область спектра электромагнитных волн в широком смысле этого слова. Близость участков спектра перечисленных волн обусловила сходство методов и приборов, применяющихся для их исследования и практического применения. Исторически для этих целей применяли линзы, дифракционные решетки, призмы, диафрагмы, оптически активные вещества, входящие в состав различных оптических приборов (интерферометров, поляризаторов, модуляторов и пр.).

Оптический спектр занимает диапазон длин электромагнитных волн в интервале от 1 мкм до 10 нм. Верхняя граница оптического диапазона определяется длинноволновой границей инфракрасного диапазона, а нижняя – коротковолновой границей ультрафиолетового.

Излучение оптического диапазона (видимый свет и ближнее инфракрасное излучение) свободно проходит сквозь атмосферу, может быть легко отражено и преломлено в оптических системах. Источники: тепловое излучение (в том числе Солнца), флуоресценция, химические реакции, светодиоды.

Лучи инфракрасной части спектра человек ощущает непосредственно кожей – как тепло. Если вы протягиваете руку в направлении огня или раскаленного предмета и чувствуете жар, исходящий от него, вы воспринимаете как жар именно инфракрасное излучение. У некоторых животных (например, у норных гадюк) есть даже органы чувств, позволяющие им определять местонахождение теплокровной жертвы по инфракрасному излучению ее тела.

Поскольку большинство объектов на поверхности Земли излучает энергию в инфракрасном диапазоне волн, детекторы инфракрасного излучения играют немаловажную роль в современных технологиях обнаружения. Инфракрасные окуляры приборов ночного виде-

ния позволяют людям «видеть в темноте», и с их помощью можно обнаружить не только людей, но и технику, и сооружения, нагретые за день и отдающие ночью свое тепло в окружающую среду в виде инфракрасных лучей. Детекторы инфракрасных лучей широко используются спасательными службами, например, для обнаружения живых людей под завалами после землетрясений или иных стихийных бедствий и техногенных катастроф.

Свет представляет собой видимый участок спектра электромагнитных волн, длины волн которых занимают интервал от 400 до 760 нм. Таким образом, область, воспринимаемая человеческим глазом, очень мала. Каждой спектральной составляющей оптического излучения может быть поставлен в соответствие определенный цвет. Окраска спектральных составляющих оптического излучения определяется их длиной волны. Цвет излучения изменяется по мере уменьшения его длины волны следующим образом: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый.

Цвета видимого излучения, соответствующие монохроматическому излучению, называются спектральными. Спектр и спектральные цвета можно увидеть при прохождении узкого светового луча через призму или какую-либо другую преломляющую среду.

Человеческий глаз представляет собой идеальный инструмент для регистрации и анализа электромагнитных волн этого диапазона. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, как отмечалось, волны видимой части спектра практически беспрепятственно распространяются в прозрачной для них атмосфере. Во-вторых, температура поверхности Солнца (около 5000°С) такова, что пик энергии солнечных лучей приходится именно на видимую часть спектра. Таким образом, наш главный источник энергии излучает огромное количество энергии именно в видимом световом диапазоне, а окружающая нас среда в значительной мере прозрачна для этого излучения.

К ультрафиолетовым лучам относят электромагнитное излучение с длиной волны от 10 до 400 нм. В этой части спектра излучение начинает оказывать влияние на жизнедеятельность живых организмов. Мягкие ультрафиолетовые лучи в солнечном спектре (с длинами волн, приближающимися к видимой части спектра), например, вызывают в умеренных дозах загар, а в избыточных – тяжелые ожоги. Жесткий (коротковолновый) ультрафиолет губителен для биологических клеток и поэтому используется, в частности, в медицине для стерили-

лизации хирургических инструментов и медицинского оборудования, убивая все микроорганизмы на их поверхности.

Все живое на Земле защищено от губительного влияния жесткого ультрафиолетового излучения озоновым слоем земной атмосферы, поглощающим большую часть жестких ультрафиолетовых лучей. Если бы не этот естественный щит, жизнь на Земле едва ли бы вышла на сушу из вод Мирового океана. Однако, несмотря на защитный озоновый слой, какая-то часть жестких ультрафиолетовых лучей достигает поверхности Земли и способна вызвать рак кожи, особенно у людей, имеющих от рождения бледную кожу и плохо загорающих на солнце.

Рентгеновское и гамма-излучение

В области рентгеновского и гамма-излучения на первый план выступают квантовые свойства излучения.

Рентгеновское излучение возникает при торможении быстрых заряженных частиц (электронов, протонов и пр.), а также в результате процессов, происходящих внутри электронных оболочек атомов.

Гамма излучение является следствием явлений, происходящих внутри атомных ядер, а также в результате ядерных реакций. Граница между рентгеновским и гамма-излучением определяется условно по величине кванта энергии, соответствующего данной частоте излучения.

Рентгеновское излучение составляют электромагнитные волны с длиной от 10 нм до 10^{-3} нм, гамма излучение составляют электромагнитные волны с длиной волны меньше 10^{-3} нм.

Рентгеновские лучи проникают сквозь мягкие ткани организма и поэтому незаменимы в медицинской диагностике.

Самые короткие по длине волны и самые высокие по частоте и энергии лучи в электромагнитном спектре – это γ -лучи (гамма-лучи). Они состоят из фотонов сверхвысоких энергий и используются сегодня в онкологии для лечения раковых опухолей (а точнее, для умерщвления раковых клеток). Однако их влияние на живые клетки столь губительно, что при этом приходится соблюдать крайнюю осторожность, чтобы не причинить вреда окружающим здоровым тканям и органам.

В заключение важно еще раз подчеркнуть, что, хотя все описанные типы электромагнитного излучения проявляют себя внешне по-разному, по своей сути они являются достаточно близкими.

Все электромагнитные волны в любой части спектра представляют собой распространяющиеся в вакууме или среде поперечные колебания электрического и магнитного полей, все они распространяются в вакууме со скоростью света и отличаются друг от друга лишь длиной волны и, как следствие, энергией, которую они переносят.

Остается только добавить, что названные границы диапазонов носят достаточно условный характер. Например, микроволновые излучения с большими длинами волн нередко и справедливо относятся к сверхвысокочастотному диапазону радиоволн. Отсутствуют четкие границы и между жестким ультрафиолетовым и мягким рентгеновским, а также между жестким рентгеновским и мягким гамма-излучением.

2.1.3. Спектры атомов и их характеристики

Каждый атом имеет свой неповторимый набор энергетических состояний (рис. 1). Переходы между этими состояниями приводят к возникновению спектра, который характерен для данного сорта атомов. Спектры атомов состоят из отдельно стоящих линий, поэтому они называются линейными, или дискретными. Каждая спектральная линия есть результат изменения состояния атома. Состояние атома, энергия которого минимальна, называется основным. Остальные состояния называются возбужденными. Время жизни атома в возбужденном состоянии составляет $\approx 10^{-8}$ с.

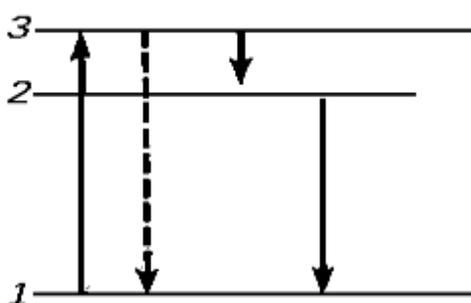


Рис. 1. Схема квантовых переходов: 1 – основной энергетический уровень; 2 – уровень излучения; 3 – уровень возбуждения

При переходе атома из возбужденного состояния в основное избыточная часть энергии излучается в виде кванта света. Такой процесс происходит самопроизвольно, так как атом переходит в состояние с меньшей энергией. Переход с основного состояния 1 в возбуж-

денное 3 не может быть самопроизвольным, он может идти только вследствие внешнего воздействия. При этом квант света поглощается. Энергия атома увеличивается.

Любое вещество способно испускать или поглощать лучи определенной длины волны и определенной энергии. Эта энергия зависит от строения атома или молекулы вещества. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра поглощение или испускание энергии связано с переходами электронов с одних орбиталей на другие (рис. 2).

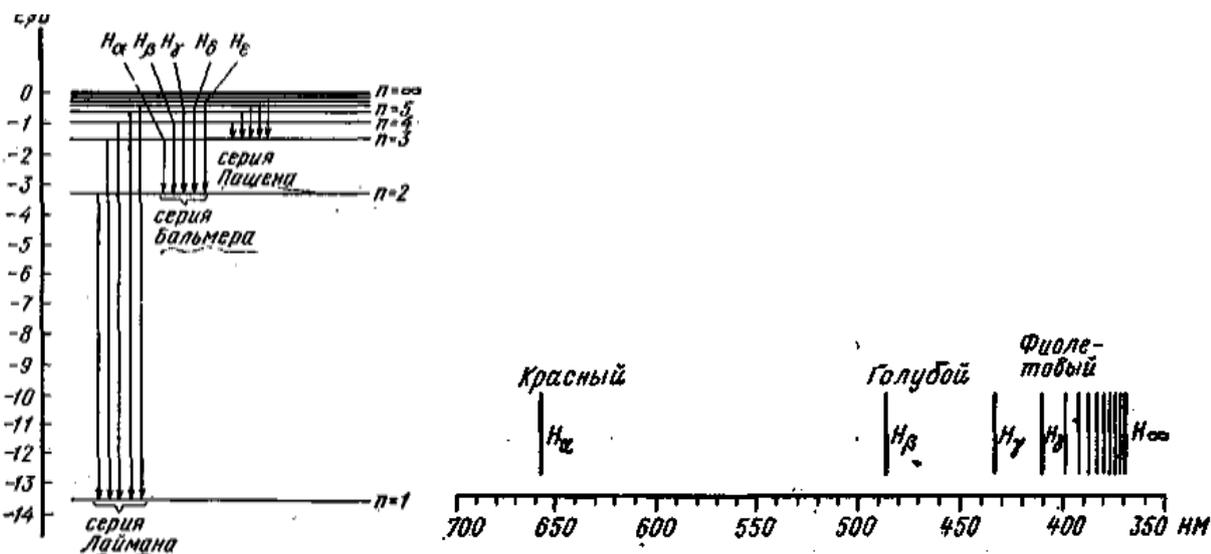


Рис. 2. Квантовые переходы и соответствующие им спектральные линии

В случае испускания атомами квантов света получают спектры испускания (в спектре появляются светлые линии – спектральные максимумы). В случае поглощения квантов света – спектры поглощения (в спектре появляются темные линии поглощения – спектральные минимумы).

Спектральные линии, возникающие при переходе в основное состояние (спектры испускания) или из основного на возбужденное (спектры поглощения), называются резонансными. Если они расположены в УФ- или видимой областях спектра, то спектр называется оптическим.

Все химические соединения взаимодействуют с электромагнитным излучением, уменьшая интенсивность потока излучения.

Методы, основанные на измерении уменьшения (ослабления) интенсивности излучения, прошедшего через анализируемое вещество, называются методами абсорбционной спектроскопии.

Различают:

1. Молекулярный абсорбционный анализ – поглощение излучения молекулами или ионами.
2. Атомно-абсорбционный – поглощение излучения возбужденными атомами.

2.1.4. Оптические методы анализа. Классификация

1. По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.

2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:

Атомно-абсорбционный анализ – измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

Молекулярный абсорбционный анализ – измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества.

Эмиссионный спектральный анализ – измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего – атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Эмиссионная фотометрия пламени – измерение интенсивности испускания видимых, УФ-, рентгеновских лучей атомами, возбужденными в пламени.

Люминесцентный анализ – измерение интенсивности излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света – измерение интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ – измерение рассеивания света частицами дисперсной системы.

Турбидиметрический анализ – измерение ослабления интенсивности излучения (поглощение) при его прохождении через дисперсную среду.

Рефрактометрический анализ – измерение показателей преломления при прохождении света через границу раздела прозрачных сред.

Поляриметрический анализ – измерение величины оптического вращения (угла вращения плоскости поляризации света) оптически активными веществами.

В аналитической химии используются и некоторые другие оптические методы анализа: гамма-резонансная спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс и т.д.

3. По области используемого электромагнитного спектра:

1. *Спектрофотометрия (абсорбционная спектроскопия)*. Используется в ближней ультрафиолетовой (УФ-) области – в интервале длин волн 200 – 400 нм и в видимой области – в интервале длин волн 400–760 нм.

2. *Инфракрасная спектроскопия*, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76–1000 мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$).

Реже используются *рентгеновская спектроскопия* (изучает рентгеновские спектры); *микроволновая спектроскопия*, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-1} до 10 см.

4. По природе энергетических переходов:

Электронные спектры. Возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов).

Колебательные спектры. Охватывают ИК-область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).

Вращательные спектры. Охватывают дальнюю ИК- и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов-радикалов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения и поясните следующие термины: спектр, интенсивность излучения, длина волны, волновое число, спектральная ширина полосы, фотон, поглощение, испускание, основное состояние, возбужденное состояние.

2. Дайте классификацию оптических методов анализа (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного

излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра, по природе энергетических переходов).

3. На каком принципе основаны спектральные методы анализа?

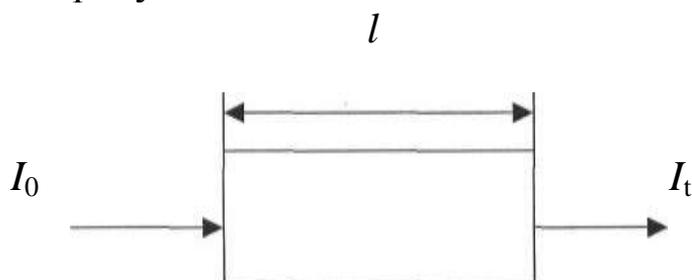
4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?

5. Чем характеризуется энергетическое состояние электронов и атома в целом.

2.2. Абсорбционная спектроскопия

2.2.1. Основной закон светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера)

Абсорбционный метод заключается в определении ослабления интенсивности (мощности) потока излучения при прохождении его через поглощающую среду известной толщины.



Поток света с интенсивностью I_0 , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной l , рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается. Из раствора выходит поток I_t , интенсивность которого меньше I_0 . При прохождении монохроматического излучения через раствор, содержащий поглощающее вещество, поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы этого вещества.

Понижение I зависит от концентрации вещества и длины пути, проходимого излучением (толщины слоя).

Эта зависимость выражается законом **Бугера – Ламберта – Бера** (основным законом светопоглощения).

Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя

$$\lg (I_t/I_0) = -k \cdot l \cdot C, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока;

I_t – интенсивность потока, прошедшего через раствор;

C – молярная концентрация раствора (моль/л);

l – толщина поглощающего слоя (см);

k – коэффициент пропорциональности (постоянная величина).

Величина $-\lg(I_t/I_0)$ называется абсорбцией, или оптической плотностью A . Тогда основной закон светопоглощения принимает форму

$$A = k \cdot l \cdot C.$$

Если концентрация раствора выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент $k = \varepsilon$, и основной закон светопоглощения принимает вид

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (2)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения.

Молярный коэффициент поглощения является мерой чувствительности фотометрических методов. Чем больше ε , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ε : при $C = 1$ моль/л и толщине слоя $l = 1$ см $\varepsilon = A$. Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Закон Бугера – Ламберта – Бера применим к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ при условии, что между этими соединениями отсутствуют взаимодействия (закон аддитивности). Каждое из веществ будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots = \varepsilon_1 l C_1 + \varepsilon_2 l C_2 + \varepsilon_3 l C_3 + \dots$$

Отношение интенсивности прошедшего излучения к интенсивности падающего излучения называется пропусканием T (прозрачностью). Это часть падающего излучения, прошедшего через раствор (обычно выражается в %).

$$T = \frac{I_t}{I_0}.$$

Оптическая плотность и пропускание связаны между собой соотношением

$$A = -\lg T .$$

Закон Бугера – Ламберта – Бера непосредственно в химическом анализе не применяют, так как невозможно измерить I_0 и I_t . Кроме того, возможно взаимодействие между излучением и стенками кюветы (поглощение, излучение и др.), излучение ослабевает и вследствие взаимодействия с крупными молекулами (например, растворителя). Чтобы компенсировать эти потери, сравнивают интенсивность прошедшего через раствор потока с интенсивностью потока, прошедшего через раствор холостого опыта, и измеряют оптическую плотность, близкую к истинной.

Ограничения и условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера

Закон Бугера – Ламберта – Бера отражает линейную зависимость оптической плотности A от концентрации C при постоянной толщине поглощающего слоя l (закон Бера) и, наоборот, зависимость A от l при постоянной C (закон Бугера – Ламберта).

Во втором случае зависимость является правилом, из которого нет исключений.

Зависимость A от C при постоянном значении l в идеале должна носить линейный характер (рис. 3).

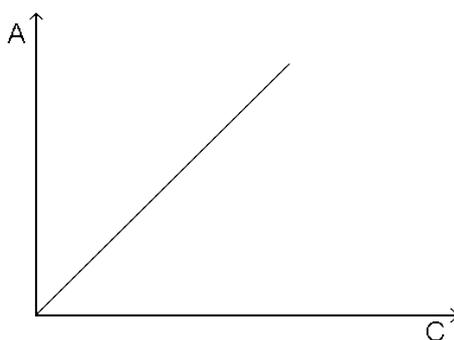


Рис. 3. Зависимость оптической плотности вещества A от концентрации C при соблюдении основного закона светопоглощения

При выполнении закона Бера график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую, проходящую через начало координат (рис. 3), а функция $A = f(\lambda)$, графическая

зависимость которой называется спектром поглощения, имеет один и тот же вид, независимо от толщины слоя и концентрации раствора, и положение максимума поглощения сохраняется (рис. 4).

Однако линейность зависимости A от C соблюдается не всегда (рис. 5).

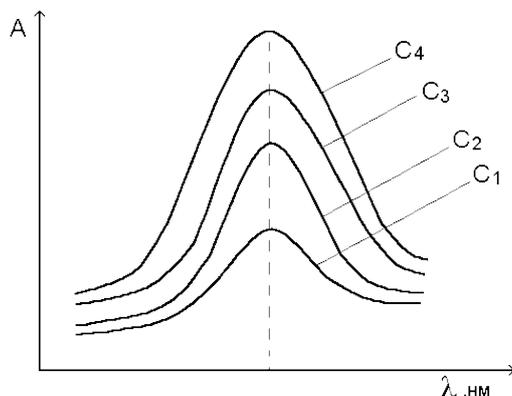


Рис. 4. Спектр поглощения одного и того же вещества при соблюдении закона Бугера – Ламберта – Бера. $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$

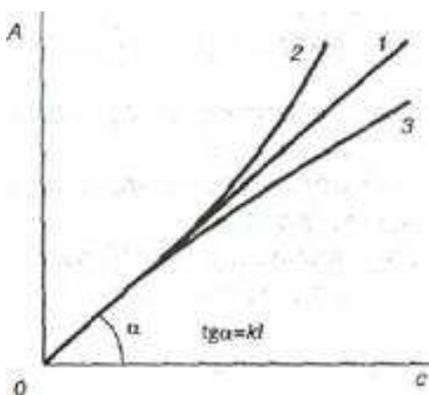


Рис. 5. Зависимость оптической плотности вещества A от концентрации C при соблюдении основного закона светопоглощения 1, положительных 2 и отрицательных 3 отклонениях от закона

Отклонения от закона бывают истинные, т.е. носящие фундаментальный характер, химические и инструментальные.

*Истинные ограничения применимости
закона Бугера – Ламберта – Бера*

1. Закон Бера справедлив для разбавленных растворов. При высоких концентрациях ($C > 0,01$ М) среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается до такой степени, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц, что,

в свою очередь, может изменить способность частиц поглощать излучение данной длины волны.

2. Коэффициент ε в уравнении (2) зависит от показателя преломления среды η . Если $C < 0,01$ М, то η остается почти таким же, каким был у чистого растворителя, отклонений не наблюдается. Увеличение концентрации раствора приводит к значительному изменению показателя преломления η и отклонению от закона Бера (показатели преломления разбавленных растворов и растворителя отличаются несущественно).

Другие причины отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера связаны со способом измерения A или с химическими изменениями, возникающими вследствие изменения концентрации. Поэтому они называются химическими и инструментальными.

*Химические (кажущиеся) ограничения применимости
закона Бугера – Ламберта – Бера*

Уравнение (2) соблюдается для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы одного сорта, т.е. отсутствует химическое взаимодействие. Если при изменении концентрации будет меняться природа этих частиц, вследствие, например, кислотно-основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, комплексобразования и т. д., то зависимость $A = f(C)$ не будет линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся и исходных частиц не будет одинаковым. Классическим примером является раствор бихромата калия, в котором при разбавлении устанавливается следующее равновесие:



Молярные коэффициенты бихромата, гидрохромата и хромата довольно сильно различаются. Зависимость оптической плотности от общей концентрации хрома не будет линейной.

Эти отклонения являются кажущимися, так как они возникают в результате смещения химического равновесия. Их можно предсказать, изучить и устранить (создать нужное значение рН, подобрать растворитель и т.д.).

*Инструментальные ограничения применимости
закона Бугера – Ламберта – Бера*

1. Закон справедлив для монохроматического излучения. Строго говоря, уравнение (2) следует записывать в виде

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C.$$

Индекс λ указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ . Немонохроматичность светового потока связана с несовершенством оптических приборов. Отклонение от закона Бера менее заметно, если длина волны не приходится на часть спектра с резким изменением оптической плотности. На практике измерение A стремятся проводить в максимуме светопоглощения.

2. Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.

3. Пучок света должен быть параллельным.

4. Измеряемая оптическая плотность должна находиться в интервале от 0,2 до 0,8, так как в этом случае погрешность измерения минимальна (теоретически A может находиться в интервале от 0 до ∞).

2.2.2. Аппаратурное оформление метода

Независимо от области спектра приборы для измерения пропускания или поглощения излучения состоят из пяти основных узлов (рис. 6):

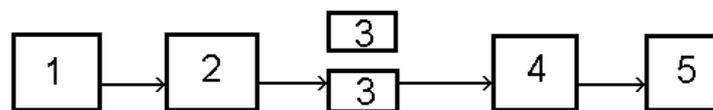


Рис. 6. Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения:

1 – источник излучения; 2 – монохроматор (устройство, выделяющее определенную λ); 3 – прозрачные кюветы с исследуемым раствором и растворителем (раствором сравнения); 4 – приемник излучения (детектор), который превращает энергию излучения в измеряемый сигнал; 5 – измерительное или регистрирующее устройство (индикатор сигнала)

Индикатор часто снабжают lg шкалой, непосредственно указывающей на оптическую плотность. Обычно сначала измеряют опти-

ческую плотность холостого раствора (раствора сравнения), затем настраивают индикатор на 0, после этого измеряют оптическую плотность исследуемого раствора.

Для измерения поглощения в видимой области используют колориметры, фотоэлектроколориметры (ФЭК), спектрофотометры (СФ). В ультрафиолетовой (УФ-) и инфракрасной (ИК-) областях измерения осуществляют только на спектрофотометрах.

Колориметры

Детектором служит глаз человека. Однако мы можем лишь сравнивать окраску и неспособны дать численную информацию об оптической плотности. Поэтому в колориметрическом методе используются эталоны для сравнения их окраски с окраской анализируемых растворов.

Для этого проводят:

1. Сравнение пробы с серией эталонов.

Часто применяют колориметрические пробирки Несслера, которые прокалиброваны таким образом, что толщина слоя всех растворов одинакова. Источник излучения – дневной свет.

2. Сравнение неизвестного раствора с одним эталонным раствором. Оба раствора помещают в колориметрические пробирки и меняют толщину слоя одного из них до уравнивания интенсивности. При этом:

$$A_x = A_1, \\ \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x = \varepsilon \cdot l_1 \cdot C_1.$$

После этого вычисляют концентрацию анализируемого раствора C_x :

$$C_x = \frac{\varepsilon l_1 C_1}{\varepsilon l_x} = \frac{l_1 C_1}{l_x} = C_1 \cdot \frac{l_1}{l_x}$$

Этот способ положен в основу колориметра Дюбоска.

Недостатки:

1. Всегда необходим эталон или серия эталонов.
2. Интенсивность невозможно сравнивать в присутствии других окрашенных веществ.

3. Глаз человека не столь чувствительный по сравнению с приборами.

Поэтому эти методы лишь приблизительные.

Фотометры и спектрофотометры

Фотометры (фотоэлектроколориметры) – это простые, недорогие приборы.

Достоинства – удобство, простота в устройстве и обращении.

Недостатки – нет строгой монохроматизации излучения.

Однако, если метод не требует монохроматизации (чаще широкий спектр), анализы можно проводить с высокой точностью.

Спектрофотометры – приборы, обеспечивающие более точное измерение вследствие монохроматизации. Монохроматизаторами служат призма или дифракционная решетка, позволяющие менять длину волны.

Сравнительные характеристики фотометров и спектрофотометров представлены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительные характеристики фотометров и спектрофотометров

| Характеристика | Фотометры | Спектрофотометры |
|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Источник излучения | Нить вольфрамовой лампы. Используют в интервале λ от 320 до 1000 нм | Вольфрамовые лампы λ от 320 (бл. УФ-) до 2500 (ИК-). Для УФ-излучения – водородная и дейтериевая лампы. Для ИК-излучения – твердое тело, нагретое электрическим током |
| Монохроматоры (устройства, разлагающие излучение на разные λ) | Светофильтры. Поглощают большую часть спектра и пропускают ограниченный участок λ | 1. Призмы (преломляют излучение, после прохода призмы излучение выходит в виде узкой линии), для УФ – кварцевые, для видимого – стеклянные. 2. Дифракционные решетки (кусоч стекла или другого прозрачного материала, на который нанесена серия штрихов; после освещения решетки каждый штрих становится новым источником излучения; в результате излучение разлагается на разные λ) |

| 1 | 2 | 3 |
|------------|---|---|
| | | 3. Двойные монохроматоры (состоят из 2 призм или решеток) |
| Кюветы | Стеклянные, иногда пластиковые с l от 0,1 до 10 см | Стеклянные или кварцевые (для УФ) |
| Детекторы | Фотоэлементы или фотоумножители (при измерении излучения с низкой интенсивностью) | Фотоэлементы или фотоумножители. В УФ – чаще фотоумножители, они более чувствительны. В ИК-термопара или болометр |
| Индикаторы | Обычно гальванометры, отградуированные на λ | Чаще вольтметры или другие электроприборы |

2.2.3. Фотометрический метод анализа

Фотометрический метод используется для определения ионов в растворах, поглощающих электромагнитное излучение в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра.

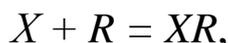
Фотометрическое определение состоит из двух частей:

1. Переведение определяемого компонента в соединение, поглощающее электромагнитное излучение.

2. Измерение интенсивности поглощения раствором полученного соединения.

Фотометрические методы разработаны практически для всех элементов. Однако не для всех ионов существуют реакции получения соединений, растворы которых поглощают в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Поэтому существуют прямые и косвенные методы фотометрического определения.

1. Прямой:



где X – определяемый ион;

XR – соединение, поглощающее электромагнитное излучение.

Определяемый компонент переводят в соединение, поглощающее электромагнитное излучение.

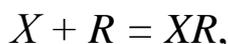
2. Косвенный:



где MR – соединение, поглощающее электромагнитное излучение;
 X – определяемый ион.

К определяемому компоненту добавляют соединение, поглощающее электромагнитное излучение.

3. Косвенный:



где X – определяемый ион;

XR – нерастворимое соединение.

При взаимодействии реагента и определяемого иона образуется осадок, который отделяют, переводят в раствор и один из компонентов определяют фотометрическим методом.

К косвенным методам также относят фотометрическое титрование. Это разновидность титриметрического анализа, при котором точку эквивалентности определяют фотометрически (будет рассмотрено позже).

Области применения фотометрического анализа

1. Для определения многих катионов и анионов.
2. В химической, металлургической и других отраслях промышленности.
3. Для анализа руд, минералов и других природных объектов.
4. В сельском хозяйстве.
5. В медицине и биологии.
6. В аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем.
7. Для контроля производства, определения примесей и решения других вопросов в заводской и научно-исследовательской лабораториях.
8. Для исследования различных реакций, установления состава и устойчивости образующихся соединений, для изучения равновесий в растворах и определения аналитических констант.

Отличительные особенности и достоинства метода

1. Относительно прост в выполнении.
2. Недорогое и доступное оборудование.
3. Используется для определения практически всех ионов (элементов).

4. Используется для определения больших и малых концентраций.

5. Высокая чувствительность метода (низкий предел обнаружения).

Чувствительность H ($H = \operatorname{tg} \alpha$) – тангенс угла наклона градуировочного графика, который является графиком зависимости величины физического параметра от концентрации определяемого элемента для серии стандартных образцов с известным содержанием этого элемента.

Предел обнаружения – наименьшая концентрация, которая может быть обнаружена с разумной достоверностью, т.е. та концентрация, которой соответствует сигнал, равный утроенному стандартному отклонению результатов измеряемого фона.

6. Высокая точность. Погрешность фотометрических методов составляет не более 2–5 %.

7. Высокая избирательность многих фотометрических реакций, т.е. возможность определения элементов в сложных пробах без предварительного разделения компонентов.

Выбор оптимальных условий проведения фотометрических определений

Для проведения фотометрической реакции определяемый компонент переводят в соединение, обладающее значительным поглощением. Чаще всего его связывают в комплексное соединение.

При использовании фотометрического титрования применяют те же реакции, что и в обычных методах, однако о содержании вещества судят не по интенсивности поглощения, а по количеству затраченного титранта.

Условия проведения фотометрических реакций должны быть предварительно тщательно изучены.

Предварительное изучение рабочих условий включает:

1. Выбор длины волны.

В спектрофотометрах рекомендуется проводить измерения при длине волны λ , соответствующей максимальному значению A (λ_{\max}). Для этого строится зависимость A от λ (снимается спектр поглощения) по всей длине шкалы, для работы выбирается длина волны, при которой поглощение максимально (рис. 4).

В фотоэлектроколориметрах изучается зависимость оптической плотности от каждого светофильтра. Выбирается светофильтр, при котором оптическая плотность максимальна.

Для ускоренного подбора светофильтров в видимой области можно пользоваться данными таблицы 3.

Таблица 3

Соответствие окраски раствора цвету светофильтра
для фотометрических измерений

| Длина волны $\lambda_{\text{погл}}$, нм | Окраска раствора | Цвет светофильтра |
|--|------------------|-------------------|
| 380–420 | Желто-зеленая | Фиолетовый |
| 420–440 | Желтая | Синий |
| 440–470 | Оранжевая | Голубой |
| 470–500 | Красная | Сине-зеленый |
| 500–520 | Пурпурная | Зеленый |
| 520–550 | Фиолетовая | Желто-зеленый |
| 550–580 | Синяя | Желтый |
| 580–620 | Голубая | Оранжевый |
| 620–680 | Сине-зеленая | Красный |
| 680–780 | Зеленая | Пурпурный |

2. Расчет молярного коэффициента поглощения ε .

В основе расчета – соблюдение основного закона светопоглощения. Расчет проводят по формуле

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C.$$

Измеряют оптическую плотность раствора одной концентрации в кюветах разной толщины и строят график зависимости A от l . Прямолинейность графика указывает на соблюдение закона Бугера – Ламберта.

Интервал соблюдения закона Бера определяет прямолинейная зависимость A от C . Для этого при постоянном значении l измеряют оптические плотности серии растворов с различными концентрациями.

Для расчета ε измеряют оптическую плотность раствора известной концентрации в кювете определенной толщины. В фотометрическом анализе предпочтение отдается методам, имеющим большее значение ε .

3. Изучение влияния посторонних факторов на оптическую плотность (природа растворителя, рН раствора, температура, присутствие посторонних компонентов и др.).

4. Выбор оптимальной величины l (выбор кюветы).

Сначала кювету подбирают на глаз по окраске раствора. Если раствор слабо окрашен, то используют кюветы толщиной от 2 до 10 см. Если окраска раствора достаточно интенсивная, пользуются кюветами менее 1 см. Практически поступают следующим образом: в кювету наливают раствор средней концентрации из эталонного ряда и измеряют оптическую плотность, которая должна находиться в интервале от 0,4 до 0,6 (в этом случае погрешность измерения минимальна). Если A больше этих значений, то следует взять кювету с меньшим значением l . Если A меньше, чем 0,4–0,6, то нужно использовать кювету большей толщины. На практике чаще всего используются кюветы толщиной 1 см.

5. Выбор раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения в зависимости от условий чаще всего используют:

- растворитель;
- раствор реагента, если он сам поглощает излучение;
- раствор холостого опыта (содержит все компоненты, кроме определяемого);
- раствор анализируемого объекта.

6. Построение градуировочного графика, отражающего зависимость оптической плотности от концентрации компонента (A от C).

Готовят серию эталонных (стандартных) растворов с различными концентрациями определяемого компонента. В выбранных условиях (λ , l и т.д.) измеряют оптическую плотность каждого раствора и строят градуировочный график (см. рис. 3). Определяют интервал соблюдения закона Бугера – Ламберта – Бера (прямолинейность графика).

7. Расчет пределов обнаружения и определения минимальной и максимальной концентрации данного компонента. Это надежно устанавливается лишь с использованием методов математической статистики.

Методы определения концентрации окрашенных растворов

1. Метод градуировочного графика

Записывают спектр поглощения раствора вещества и находят длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентрации соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. Строят градуировочный график в координатах $A - C$. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя или холостого опыта, график представляет собой прямую (см. рис. 3), проходящую через начало координат. Затем проводят ту же фотометрическую реакцию с раствором неизвестной концентрации определяемого компонента. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по графику находят концентрацию C_x вещества в растворе. Определив оптическую плотность исследуемого раствора A_x , находят ее значение на оси координат, проводят перпендикуляр до пересечения с графиком, а затем перпендикуляр – на ось абсцисс (C). Точка пересечения с осью – это и есть значение концентрации C_x .

Для интенсивно окрашенных растворов ($A \geq 1$) используется метод дифференциальной фотометрии. Дифференциальный метод применяют для повышения воспроизводимости результатов анализа при определении больших количеств веществ, когда нарушается основной закон светопоглощения или когда значения оптических плотностей выходят за пределы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора может привести к увеличению погрешности определения.

В качестве раствора сравнения используют растворы с меньшей или большей концентрацией определяемого компонента, чем в исследуемом растворе. Рассчитать концентрацию вещества в методе дифференциальной фотометрии можно также с использованием градуировочного графика (рис. 3, 7). При построении градуировочных графиков в дифференциальной фотометрии различают два варианта: метод односторонней дифференциальной фотометрии и метод двухсторонней дифференциальной фотометрии. В методе односторонней дифференциальной фотометрии для построения градуировочного графика используют раствор сравнения с концентрацией меньшей,

чем концентрации стандартных растворов, т. е. $C_0 < C_{\text{ср}}$. В методе двухсторонней дифференциальной фотометрии используют стандартные растворы с концентрацией большей и меньшей, чем концентрация раствора сравнения (рис. 7)

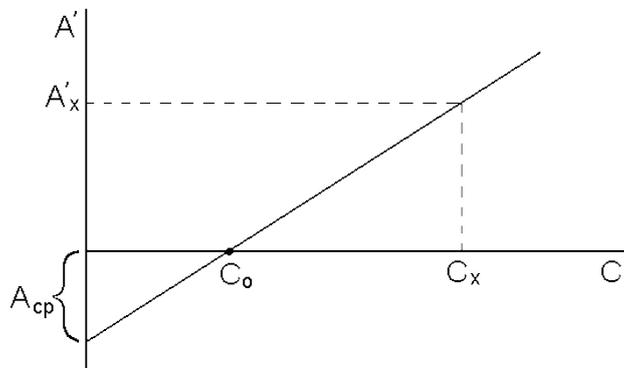


Рис. 7. Градуировочный график для определения концентрации компонента в растворе методом двухсторонней дифференциальной фотометрии

2. Алгебраический метод (метод молярного коэффициента поглощения)

Метод используется только, если известно, что растворы подчиняются закону Бера (прямолинейная зависимость A от C). Тогда готовят два раствора: эталонный C_0 и испытываемый C_x . Для каждого из них справедливы выражения:

$$A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0, \quad A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x.$$

Так как ε и l одинаковы, то

$$\frac{A_0}{A_x} = \frac{C_0}{C_x}, \text{ откуда}$$

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_0}{A_0}.$$

Если ε и l заранее известны, то C_x можно рассчитать сразу из формулы

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

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}.$$

3. Метод добавок

Этот метод используется при анализе растворов сложного состава, при этом учитывается влияние посторонних компонентов.

В этом методе сначала измеряют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего анализируемый компонент неизвестной концентрации C_x . Затем в анализируемый раствор вводят известное количество определяемого компонента $C_{ст}$ и измеряют $A_{x+ст}$. Оптическая плотность анализируемого раствора

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

Оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой

$$A_{x+ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_{ст}).$$

Отсюда

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_{x+ст}}, \text{ или}$$

$$A_x \cdot (C_x + C_{ст}) = A_{x+ст} \cdot C_x,$$

$$A_x \cdot C_x + A_x \cdot C_{ст} = A_{x+ст} \cdot C_x.$$

Разделив левую и правую части уравнения на C_x , получим:

$$A_x + A_x \cdot \frac{C_{ст}}{C_x} = A_{x+ст},$$

$$A_x \cdot \frac{C_{ст}}{C_x} = A_{x+ст} - A_x.$$

Отсюда

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}.$$

Графический вариант: изучают зависимость $A_{x+ст}$ от $C_{ст}$. Если построить график этой зависимости при различных известных концентрациях добавленного компонента, то экстраполяция этой прямой до пересечения с осью абсцисс даст отрезок, равный C_x (рис. 8).

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

больших количеств посторонних веществ. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

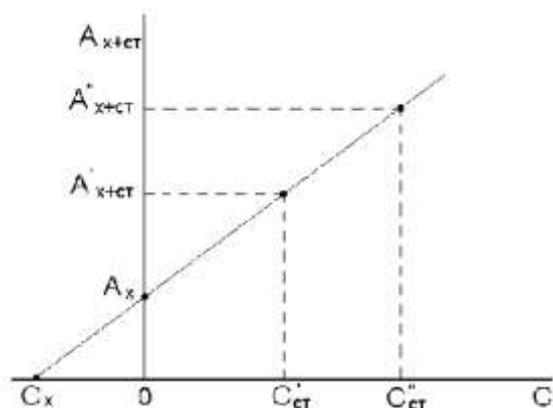


Рис. 8. Определение концентрации компонента методом добавок

2.2.4. Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование – косвенный метод анализа. В этом методе используют те же реакции, что и в обычных методах, однако о содержании вещества судят не по интенсивности поглощения, а по количеству затраченного титранта. Это разновидность титриметрического анализа, при котором точку эквивалентности определяют фотометрически.

Применяют в случаях, если:

- 1) в результате титрования образуется окрашенное соединение;
- 2) при титровании веществ, поглощающих в УФ- и видимых областях спектра;
- 3) при титровании окрашенных растворов;
- 4) цвет индикатора изменяется постоянно;
- 5) при титровании разбавленных растворов.

Необходимое условие – не использовать избыток реагента. Необходимо, чтобы при эквивалентном количестве реагента было достигнуто практически полное связывание определяемого компонента.

В отсутствие индикатора необходимо, чтобы титруемые растворы, титрант или продукт реакции имели собственную полосу поглощения.

Спектрофотометрическое и фотометрическое титрование заключается в том, что в процессе титрования исследуемого раствора фиксируют изменение оптической плотности. Точку эквивалентности устанавливают по максимальному изменению оптической плотности. Предполагается, что поглощение раствора подчиняется зако-

ну Бугера – Ламберта – Бера. Титрование проводят непосредственно в спектрофотометрах, снабженных специальными кюветными крышками с отверстиями для ввода кончика полумикробюретки и мешалки, в кюветах объемом 25 мл.

Градуировочные графики строят при λ_{\max} в координатах $A - V_{\text{титранта}}$. Точка пересечения двух прямых (точка перегиба) соответствует точке эквивалентности. Расчеты проводят как при обычном титровании по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где C_1 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента, моль/л;

V_1 – объем раствора, взятый для анализа, мл;

C_2 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора, моль/л;

V_2 – объем рабочего раствора, пошедший на титрование, мл.

Кривые фотометрического титрования могут иметь различный вид (рис. 9).

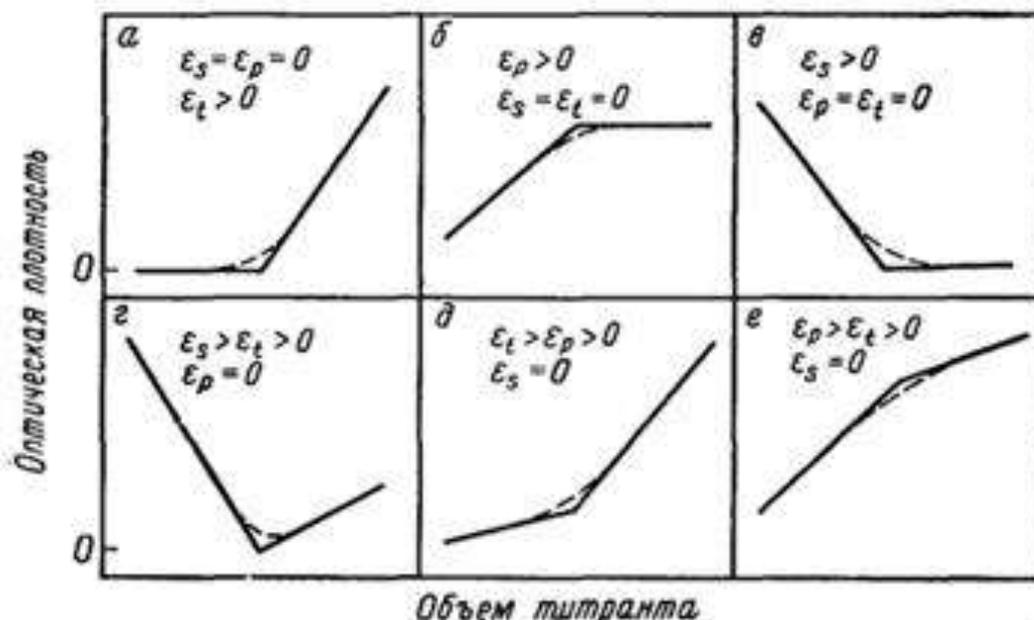


Рис. 9. Различные формы кривых фотометрического титрования:
 а – определяемый компонент и продукт реакции не поглощают излучение, титрант – поглощает; б – титруемый раствор и титрант не поглощают, продукт – поглощает; в – поглощает определяемый компонент, продукт и титрант – не поглощают; г – определяемый компонент и титрант поглощают, продукт – не поглощает; д, е – продукт и титрант поглощают, определяемый компонент – нет, при этом: д – продукт поглощает слабее, чем титрант; е – продукт поглощает сильнее, чем титрант

Точность установления точки эквивалентности тем больше, чем резче выражен излом на кривой вблизи этой точки. Это наблюдается для практически необратимых реакций и для реакций, с большой константой равновесия, например, при образовании устойчивых комплексных соединений. В тех случаях, когда на кривых спектрофотометрического титрования отсутствует резкий излом, точку эквивалентности находят, экстраполируя касательные к участкам кривой титрования (см. рис. 9). Точность спектрофотометрического титрования составляет $\pm 0,5\%$ и превышает точность прямой спектрофотометрии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность фотометрического метода анализа?
2. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?
3. Приведите математическое выражение закона Бугера – Ламберта – Бера.
4. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?
5. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?
6. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?
7. Какие методы используют для определения концентрации окрашенных растворов?
8. На чем основан метод фотометрического титрования? Приведите примеры кривых фотометрического титрования.

2.3. Использование спектров атомов в аналитических целях

Мы уже знаем, что каждый атом имеет свой характерный спектр.

Имея спектр неизвестного сорта атомов и сравнивая его со спектрами известных атомов, можно идентифицировать неизвестные атомы, т. е. решить задачу качественного анализа.

Измеряя интенсивность линий в спектре исследуемого сорта атомов, можно рассчитать число атомов, участвующих в образовании спектра поглощения или испускания, т. е. решить задачу количественного анализа.

Однако обычно химики имеют дело не со свободными атомами, а с веществами. Атомы, входящие в состав веществ, находятся в сильном взаимодействии друг с другом, поэтому они теряют свои индивидуальные характеристики, связанные с внешними электронами. Следовательно, оптические спектры веществ не будут похожи на оптические спектры свободных атомов.

Для получения оптических спектров атомов необходимо создать такие условия, при которых вещество будет распадаться на свободные атомы.

Одним из простейших способов атомизации вещества является термический нагрев при введении его в пламя. При высокой температуре жидкие и твердые вещества будут переходить в газообразное состояние, а молекулы – диссоциировать на свободные атомы.

Однако не все атомы, входящие в состав исследуемого вещества, будут существовать в пламени в виде свободных атомов. Часть из них останется в составе молекул исходного вещества, другая часть образует новые молекулы, а возможно, и ионы.

Если количество образовавшихся свободных атомов достаточно велико, то становится возможным зарегистрировать их спектр.

Измеряя длины волн в полученном спектре и сравнивая их с длинами волн спектров атомов известных элементов, можно сделать вывод о качественном составе вещества.

По интенсивностям спектральных линий можно определить количество свободных атомов, образовавшихся при введении исследуемого вещества в пламя. Однако это количество атомов будет только частью всех атомов определенного элемента, находившихся в веществе. Определение всего количества атомов представляет собой очень сложную, часто практически неразрешимую проблему. Поэтому задачи количественного анализа решают таким образом:

1. Готовят эталоны, т. е. вещества с заранее известной концентрацией определяемого элемента.

2. Измеряют интенсивность спектральных линий (в относительных единицах) свободных атомов, образовавшихся в пламени при использовании эталонов.

3. Находят зависимость между величиной интенсивности линии и концентрацией определяемого элемента в эталоне.

4. Определяют (в тех же единицах, при тех же условиях) интенсивности линии свободных атомов, образовавшихся при введении в пламя вещества с неизвестным содержанием исследуемого элемента.

5. Рассчитывают на основе полученной зависимости концентрацию данного элемента в веществе.

Пламя

Пламя – наиболее распространенный способ атомизации вещества.

Основные характеристики пламени – температура и состав. Температура пламени зависит от типа горючего и окислителя.

Приведем значения температуры, достигаемые в различных пламенах (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость температуры пламени от его состава

| Горючее | Окислитель | Температура, °С |
|----------|----------------|-----------------|
| Метан | Воздух | 1700 – 1800 |
| Ацетилен | Воздух | 2250 |
| Ацетилен | Кислород | 3050 |
| Ацетилен | Оксид азота(i) | 2950 |
| Пропан | Воздух | 1930 |

Процессы горения являются как причиной высокой температуры, так и существования в пламени таких молекул и групп, как C_2 , CN , OH , $НСО$, $СО$, $СО_2$, а также атомов C , O , H .

В часто применяемом на практике пламени, когда горючее заранее перемешано с окислителем, фронт пламени поддерживается над срезом горелки быстрым потоком газа. Фронт пламени – это зона, где бурно протекают химические реакции. Над фронтом расположена зона горячих продуктов сгорания, которые находятся в термодинамическом равновесии.

Физико-химические процессы, происходящие в пламени

Исследуемые вещества чаще всего вводятся в пламя в виде их растворов, которые предварительно распыляются до аэрозоля. В пламени происходят сложные физико-химические процессы:

1. Испарение растворителя из капель аэрозоля.
2. Испарение твердых частиц (образование расплава и его испарение).
3. Диссоциация молекул.
4. Образование, возбуждение и дезактивация атомов и молекул.
5. Химические реакции горючих газов и продуктов их горения с атомами и молекулами.

Факторы, влияющие на количество свободных атомов в пламени

1. *Размер капель аэрозоля* влияет на скорость испарения растворителя и, тем самым, на скорость испарения твердых частичек. Если время испарения капли больше времени пребывания ее в пламени, то она не успеет испариться (или испарится лишь частично), и в газовой фазе не будут присутствовать атомы интересующего нас элемента (или будут присутствовать в количествах, недостаточных для получения их спектров). Следовательно, чем меньше размер капель аэрозоля, тем более благоприятные условия для получения свободных атомов.

2. *Физико-химические свойства раствора* (вязкость, поверхностное натяжение и др.) также влияют на размеры образующихся капель, а потому и на количество свободных атомов.

3. *Присутствие в анализируемом растворе атомов других элементов* (кроме определяемого) может приводить к реакциям образования в пламени молекул труднолетучих (термостойких) соединений, в состав которых входят интересующие нас атомы. Например, уменьшение концентрации атомов Si в кислородсодержащих пламенах происходит вследствие образования труднодиссоциирующего оксида SiO₂.

4. *Ионизация* оказывает влияние на количество свободных атомов в пламени. Ионизация тем больше, чем выше температура пламени и меньше потенциал ионизации.

Таким образом, количество свободных атомов анализируемого элемента в пламени зависит как от состава используемого раствора, так и от состава пламени.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что представляют собой спектры атомов, какова их характеристика и природа?
2. Почему спектры атомов отличаются от спектров молекул?
3. Пламя как источник атомизации и возбуждения. Свойства пламени.
4. Опишите физико-химические процессы, происходящие в пламени.
5. Какие факторы, влияют на количество свободных атомов в пламени?
6. Как используются спектры атомов в качественном анализе?
7. Как используются спектры атомов в количественном анализе?
8. От каких факторов зависит интенсивность спектральных линий?

2.4. Атомно-абсорбционный метод анализа

Атомно-абсорбционная спектроскопия, или атомно-абсорбционный спектральный анализ как метод аналитической химии впервые был разработан в 1955 г. австралийским исследователем А. Уолшем. Это метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента.

Атомно-абсорбционный метод анализа заключается в измерении поглощения резонансного излучения атомами определяемого элемента.

Приборы для атомно-абсорбционного анализа – атомно-абсорбционные спектрометры – высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения. В качестве примера на рис. 10 приведена схема одного из спектрометров.

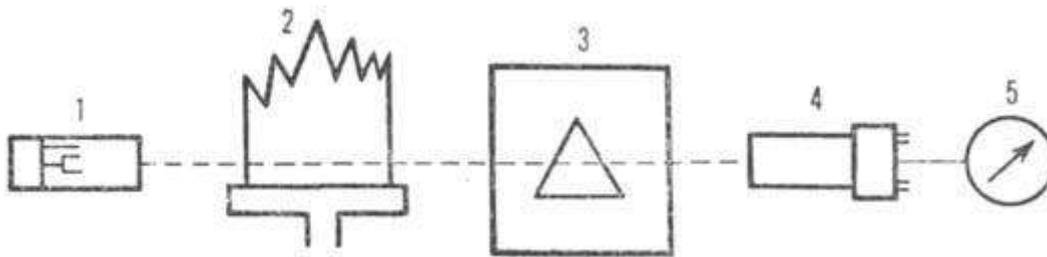


Рис. 10. Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра:

1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующий или показывающий прибор

Источником линейчатого излучения в спектрометрах чаще всего служат одноэлементные лампы с полым катодом, заполняемые неоном. Перевод анализируемого объекта в атомизированное состояние и формирование поглощающего слоя пара определенной и воспроизводимой формы осуществляется в атомизаторе – обычно в пламени или трубчатой печи. Наиболее часто используют пламя смесей ацетилен-воздух и ацетилен- N_2O .

Прошедшее через пламя излучение попадает на входную щель монохроматора, установленную таким образом, что из спектра выделяется резонансная линия определяемого элемента, интенсивность которой измеряют фотоэлектрическим способом.

Уменьшение интенсивности резонансной линии вследствие поглощения атомами определяемого элемента, находящегося в пламени, измеряют, принимая интенсивность неослабленной линии за 100 %.

Величина поглощения резонансного излучения пропорциональна числу атомов, находящихся в поглощающем слое. Зависимость между ослаблением интенсивности излучения источника света и концентрацией вещества подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера:

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

где I_0 – интенсивность резонансного излучения;

I – интенсивность излучения, прошедшего через поглощающий слой;

k – коэффициент поглощения света в центре линии поглощения;

l – толщина поглощающего слоя.

Любой элемент можно определить с помощью атомно-абсорбционного метода, если его резонансная линия находится в об-

ласти спектра, в которой работает прибор, и если элемент может быть атомизирован с помощью имеющихся в распоряжении методов. Трудно определяются элементы, соединения которых не полностью диссоциируют при температуре пламени, или те, которые образуют в пламени термостойкие соединения. В этом случае для атомизации образца и для повышения чувствительности анализа используют пламя с более высокой температурой и другие способы атомизации проб, например, графитовую кювету, лазер и др.

Достоинства атомно-абсорбционного анализа

1. Метод характеризуется высокой чувствительностью, позволяющей определять некоторые элементы в концентрации 0,1–0,005 мкг/мл и ниже.

2. Точность метода составляет 1–4 % в зависимости от величины определяемой концентрации.

3. Метод отличается быстротой и простотой выполнения, доступностью и несложностью применяемой аппаратуры.

4. Метод используется для определения большинства химических элементов.

5. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения элементов в разных объектах: в сплавах, в чистых металлах, нефтепродуктах, в реактивах, почвах, биологических жидкостях, водах и т.д.

6. Методы атомно-абсорбционного анализа применяют также для измерения некоторых физических и физико-химических величин – коэффициентов диффузии атомов в газах, температуры газовой среды, теплоты испарения элементов, для изучения спектров молекул, исследования процессов, связанных с испарением и диссоциацией соединений.

Ограничения метода – невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения и, как правило, необходимость перевода проб в раствор.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность атомно-абсорбционного метода анализа?

2. Какова роль пламени при атомно-абсорбционных определениях?

3. Опишите принципиальную схему атомно-абсорбционного анализа.

4. Какая математическая зависимость используется в методе атомно-абсорбционного анализа?

5. Приведите принципиальную схему пламенного атомно-абсорбционного спектрометра

6. Опишите задачи, решаемые методами атомно-абсорбционного анализа.

7. Каковы достоинства и ограничения методов атомно-абсорбционного анализа?

2.5. Эмиссионная фотометрия пламени

Метод эмиссионной фотометрии пламени является одним из вариантов эмиссионного спектрального анализа, в основе которого лежит использование спектров испускания атомов или молекул (эмиссионных спектров).

Метод основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами (или молекулами) при введении вещества в пламя горелки.

Аппаратура метода эмиссионной фотометрии пламени

Для проведения анализа используют пламенные фотометры, которые предназначены в основном для определения щелочных и щелочноземельных металлов в растворах, питьевых, минеральных, сточных, водах, винах, напитках, биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, почвах, минералах. Поскольку спектры эмиссии атомов значительно проще молекулярных, то именно методы, основанные на их получении, стали широко применяться для массового многоэлементарного экспресс-анализа. Принципиальная схема приборов мало отличается от схемы, приведенной на рис. 10.

Принцип метода заключается в следующем.

Раствор распыляют в виде аэрозоля в пламя горелки, где происходит ряд сложных процессов, в результате которых образуются возбужденные атомы или молекулы. За счет энергии пламени легко возбуждаемым атомам вещества (чаще всего К, Na, Ca) сообщается избыточная энергия. Атомы этих металлов переходят в возбужденное состояние, характеризующееся переходом валентных электронов на более высокие энергетические уровни. Через 10^{-8} с происходит их

возврат на основные уровни, что сопровождается выделением порций энергии (квантов света). Совокупность квантов света приводит к образованию светового потока с длиной волны, характерной для данных атомов.

Возникающее излучение определяемого элемента отделяется от постороннего с помощью монохроматора или светофильтра и, попадая на фотоэлемент, вызывает фототок, который измеряется с помощью гальванометра.

Качественный анализ проводят путем идентификации спектральных линий в спектре пробы, т.е. установления их длины волны, интенсивности и принадлежности тому или иному элементу.

Для расшифровки спектра и определения длины волны анализируемой линии пользуются спектрами сравнения, в которых длины волн отдельных линий указаны. Чаще всего для этой цели используют хорошо изученный спектр железа, имеющий характерные группы линий. Устанавливают длины волн спектральных линий. После этого идентифицируют линии в спектре пробы с помощью специальных таблиц, в которых указана принадлежность всех возможных спектральных линий определенным элементам (с указанием их числа, цвета, длины волны, потенциала ионизации). Считается, что элемент присутствует в пробе, если идентифицированы три или четыре его спектральные линии.

Градуировочные графики строят в координатах: сила фототока (I , та) – концентрация определяемого вещества (C , мкг/мл) для постоянного режима работы фотометра. Графики строят по результатам анализа серии стандартных растворов.

Линейную зависимость I от C нарушают самопоглощение света невозбужденными атомами в области больших концентраций, ионизация в области малых концентраций, образование газообразных трудно диссоциирующих соединений.

Методы определения концентрации вещества в растворе

Зависимость интенсивности излучения от концентрации атомов в пламени для резонансных линий имеет линейный характер лишь на небольшом участке концентраций. Для большей точности желательно работать в прямолинейном участке градуировочного графика, который может оказаться разным при работе на различных приборах. Поэтому независимо от выбранного способа определения неизвестной концентрации вещества в растворе нужно провести градуировку при-

бора. Для этого с помощью эталонных растворов необходимо найти зависимость между показаниями прибора и концентрацией соли металла в растворе.

Для определения концентрации вещества в растворе используют известные в аналитической химии методы, из которых наиболее часто:

- метод градуировочного графика;
- метод добавок;
- метод ограничивающих растворов.

Достоинства метода

1. Экспрессность.
2. Точность метода составляет 2–4 %.
3. Чувствительность зависит от свойств аналитической линии, состава пробы, аппаратуры. Предел обнаружения обычно находятся в интервале от 0,01 до 0,001 мкг/мл.
4. Более половины элементов периодической системы можно определить этим методом. Применение косвенных методов позволяет расширить число определяемых элементов. Например, Р или Al определяют по гашению излучения Са.
5. Особую ценность метод приобретает при определении примесей щелочных и щелочноземельных элементов в самых разнообразных объектах.
6. Широкое распространение метод получил в геологии, биологии, медицине, агрохимии, металлургии, промышленности.

В заключение необходимо отметить, что в литературе нет единообразия и четкости в терминологии этого метода: метод эмиссионной фотометрии пламени часто называют методом пламенной фотометрии или просто фотометрии пламени.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность метода эмиссионной фотометрии пламени? Какие основные приемы работы используются в этом методе?
2. Какие достоинства и недостатки имеет метод?
3. Опишите задачи, решаемые методами фотометрии пламени.
4. В чем заключаются источники ошибок метода эмиссионной фотометрии пламени?

5. Объясните принцип возникновения пламенно-эмиссионного спектра.

6. От каких факторов зависит величина аналитического сигнала в эмиссионной фотометрии пламени, в каком виде его получают?

7. Какие химические элементы можно определять методом эмиссионной фотометрии пламени?

8. Какими преимуществами обладает метод эмиссионной фотометрии пламени по сравнению с химическими методами?

9. Какой из методов предпочтительнее при проведении полного качественного анализа: метод атомно-абсорбционной или эмиссионной спектроскопии?

7. На чем основан количественный спектральный анализ? Какие приборы используются для проведения анализа?

2.6. Люминесцентный метод анализа

Люминесценцией называют свойство веществ излучать свет под воздействием различных возбуждающих факторов.

Согласно определению С.И. Вавилова, люминесценцией называют излучение, избыточное над температурным (тепловым) и обладающее длительностью не менее чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний.

От излучения нагретых тел люминесценция отличается тем, что практически не использует тепловую энергию излучающей системы, поэтому ее часто называют холодным светом. Этим она отличается от других видов неравновесного свечения – рассеяния, отражения света и др.

Явление люминесценции известно давно, однако детальное его изучение начинается только с конца прошлого столетия. Теория люминесцентного метода была разработана на основе квантовой теории света в 30-х годах XX века. Практическое его использование началось еще позднее – с 50-х годов. Значительный вклад в развитие теории люминесценции и ее практического применения внесли работы отечественных ученых. Большая заслуга в этой области принадлежит С.И. Вавилову, который не только сам разработал ряд вопросов теории и практики люминесценции, но и создал большую школу физиков-люминесценциков. Все основные теоретические и практические разработки в этой области были выполнены на физическом и химическом факультетах МГУ (Вавилов С.И., Левшин В.Л., Алимарин И.П., Головина А.П. и др.).

Классификация люминесценции

I. По времени наблюдения излучения. Это наиболее ранняя классификация, за основу было взято время наблюдения излучения после прекращения возбуждения:

1. *Флуоресценция* – свечение наблюдается только во время возбуждения или в очень короткий отрезок после его прекращения.

2. *Фосфоресценция* – свечение продолжается более длительное время после удаления источника возбуждения.

Эта классификация носит чисто внешний и непринципиальный характер, так как возможны случаи, когда флуоресценция обладает большей длительностью, чем фосфоресценция.

II. По способу возбуждения (классификация носит чисто технический характер, не отражая сущности происходящих явлений):

1. *Фотолюминесценция* – возбуждение электромагнитным излучением оптических частот.

2. *Катодолюминесценция* – возбуждение за счет энергии падающих электронов (катодных лучей).

3. *Радиолюминесценция* – возбуждение возникает под действием различных видов радиоактивного излучения.

4. *Хемилюминесценция* – возбуждение за счет энергии химических реакций.

5. *Рентгенолюминесценция* – возбуждение под действием рентгеновских лучей.

Мы будем рассматривать в основном случаи фотолюминесценции, так как этот вид возбуждения наиболее удобен и доступен в практике химических лабораторий.

III. По механизму возникновения свечения (наиболее полно отражены процессы люминесценции):

1. *Свечение дискретных центров* – свечение возникает в тех случаях, когда поглощающими и излучающими центрами являются одни и те же частицы (атомы, ионы, молекулы). Этот механизм присущ веществам в газообразном состоянии, органическим и неорганическим веществам в растворах и чистым органическим веществам.

2. *Рекомбинационное свечение* – наблюдается в тех случаях, когда акты поглощения и излучения разделены не только по времени, но и в пространстве (свечение кристаллофосфоров – сложных кристаллических веществ с дефектной структурой). Рекомбинационное свечение особенно характерно для кристаллов с ионной или ионно-ковалентной решеткой. Отделившиеся от центров или от некоторых мест решетки

электроны имеют возможность быстро перемещаться по кристаллу вследствие того, что в нем существуют зоны свободного перемещения электронов, так называемые зоны проводимости. Движение электронов в этих зонах при не слишком низких температурах происходит с большой скоростью – много километров в секунду. Вследствие этого электрон рекомбинирует не с тем центром свечения, от которого он отделился, а с другим, также потерявшим электрон.

Свечения дискретных центров и рекомбинационные могут быть охарактеризованы по крайней мере четырьмя свойствами:

- 1) спектрами излучения, возбуждения и поглощения;
- 2) выходом;
- 3) поляризацией;
- 4) длительностью.

Природа люминесцентного излучения

Происхождение люминесцентного излучения в простейшем виде поясняется схемой, представленной на рис. 11.

При поглощении света происходит переход электронов с основного уровня S_0 на колебательные подуровни возбужденного уровня (S_1), соответствующего синглетному состоянию (антипараллельные спины). Затем за время 10^{-9} – 10^{-8} с возбужденная молекула теряет избыточную колебательную энергию и электроны переходят на основной колебательный уровень возбужденного состояния (этот процесс изображен волнистой стрелкой).

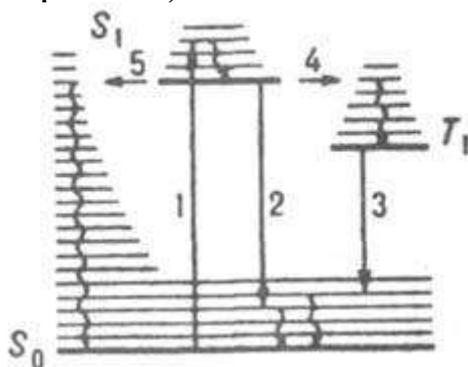


Рис. 11. Энергетическая модель люминесценции:

S_0 – основной электронный уровень (с колебательными подуровнями);
 S_1 и T_1 – возбужденные электронные уровни (синглетный и триплетный соответственно); прямыми вертикальными стрелками обозначены: поглощение (1), излучательные переходы: *флуоресценция* (2) и *фосфоресценция* (3); горизонтальными стрелками – безызлучательные переходы: интеркомбинационная конверсия (4) и внутренняя конверсия (5)

При переходе с основного возбужденного уровня на какой-нибудь невозбужденный происходит излучение кванта света. Этот процесс называют флуоресценцией. Время затухания флуоресценции составляет 10^{-9} – 10^{-10} с.

Таким образом флуоресценция – это излучательный переход из основного синглетного состояния на основной невозбужденный уровень.

Если происходит запрещенный по спину синглет – триплетный переход (спины параллельны), то такое излучение называют фосфоресценцией. Время жизни такого состояния велико (10^{-3} – 10^2 с).

Характеристики люминесценции

Люминесценция характеризуется: спектрами поглощения (зависимость A от $\lambda_{\text{погл}}$), спектрами возбуждения (зависимость $I_{\text{л}}$ от $\lambda_{\text{возб}}$) и спектрами люминесценции (зависимость $I_{\text{л}}$ от $\lambda_{\text{изл}}$). Спектры поглощения и возбуждения практически совпадают, поэтому для практических целей выбирают ту λ , при которой наблюдается наибольшее значение $I_{\text{л}}$.

Для люминесценции характерно то, что часть энергии возбуждения неизбежно теряется в виде тепла. Поэтому энергия квантов света, выделяющихся при люминесценции, меньше, чем энергия квантов возбуждающего света. Поэтому $E_{\text{л}} < E_{\text{погл}}$, а $\lambda_{\text{л}} > \lambda_{\text{погл}}$. Эта зависимость известна как **закон Стокса: спектр люминесценции всегда смещен в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения.**

Строгое выполнение правила Стокса наблюдается лишь у атомов и простых молекул, находящихся в газовой фазе. Та часть люминесценции, где происходит нарушение правила Стокса, называется антистоксовой областью. Чтобы устранить несоответствие правила Стокса многочисленным экспериментальным данным, Ломмель предложил заменить его более широкой формулировкой: **спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн. Эта зависимость получила название закона Стокса – Ломмеля**, который может быть графически представлен на рис. 12.

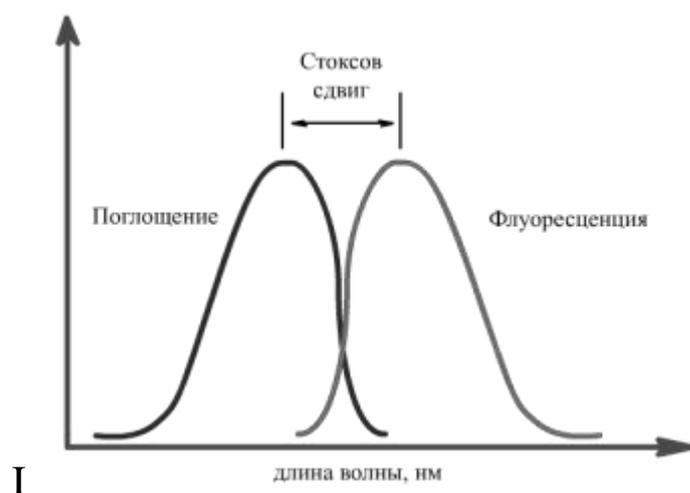


Рис. 12. Графическое выражение закона Стокса–Ломмеля

Расстояние между максимумами спектра поглощения и люминесценции называют Стоксовым смещением (Стоксовым сдвигом). Чем больше Стоксово смещение, тем легче разделить спектры.

Закон Стокса–Ломмеля является качественным выражением правила зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, установленного В.Л. Левшиным.

Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции Левшина. В.Л. Левшиным была установлена закономерность, характерная для многих веществ, обладающих молекулярным свечением, – правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, которое может быть сформулировано следующим образом: *нормированные спектры поглощения и люминесценции, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно через точку их пересечения* (рис. 13).

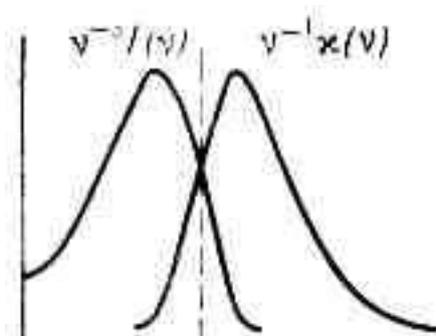


Рис. 13. Графическое изображение правила зеркальной симметрии Левшина. Пунктирная линия, относительно которой наблюдается зеркальная симметрия, соответствует частоте электронного перехода

Энергетический и квантовый выходы люминесценции

Эффективность преобразования энергии поглощенного света в энергию люминесценции характеризуется энергетическими и квантовыми выходами люминесценции.

Отношение излучаемой энергии люминесценции E_l к энергии поглощенного света E_n называют энергетическим выходом люминесценции $B_{эн}$.

$$B_{эн} = \frac{E_l}{E_n}.$$

Отношение числа излученных квантов N_l к числу поглощенных квантов N_n называют квантовым выходом люминесценции $B_{кв}$.

$$B_{кв} = \frac{N_l}{N_n}.$$

Если учесть, что энергия квантов равна $E = N \cdot h \cdot \nu$ (N – число квантов), то легко установить связь между $B_{эн}$ и $B_{кв}$.

$$B_{эн} = \frac{N_l h \nu_l}{N_n h \nu_n} = B_{кв} \frac{\nu_l}{\nu_n}.$$

Зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света подчиняется закону Вавилова, в соответствии с которым *энергетический выход люминесценции первоначально растет пропорционально длине волны возбуждающего света, затем в некотором интервале длин волн остается постоянным, после чего резко падает.*

Согласно закону Вавилова, квантовый выход постоянен в широких пределах длины волны возбуждающего света в стоксовой области и падает, если длина волны возбуждающего света лежит в антистоксовой (длинноволновой) области спектральной полосы поглощения. Падение квантового и энергетического выходов при возбуждении светом с длиной волны, лежащей в антистоксовой области, связано с уменьшением в этой области вероятности электронного перехода на возбужденный уровень.

Закон справедлив только при изменении длины волны возбуждающего света в пределах одной электронной полосы поглощения. Если при фотовозбуждении молекулы переходят в различные элек-

тронные состояния, то квантовый выход может меняться, закон не будет выполняться. Закон Вавилова строго выполняется для веществ, обладающих свойствами молекулярной люминесценции.

Тушение люминесценции

Выход люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света, концентрации люминесцирующего вещества, посторонних примесей и температуры. *Уменьшение величины выхода под влиянием этих факторов получило название **тушение люминесценции**.*

Концентрационное тушение возникает при больших концентрациях люминесцирующего вещества. Оно начинается с некоторой «пороговой» концентрации C_0 . Зависимость выхода люминесценции от концентрации выражается уравнением

$$B = B_0 \cdot e^{-\kappa(C-C_0)},$$

где B_0 – выход люминесценции при бесконечном разбавлении;

$B_0 = \text{const}$, если $C \ll C_0$;

C_0 и κ – константы для разных веществ.

Зависимость интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ от концентрации вещества прямолинейная и выражается уравнением

$$I_{\text{л}} = k \cdot C.$$

Температурное тушение люминесценции связано с уменьшением выхода свечения при повышении температуры. С повышением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает вероятность безызлучательных переходов, а также диссоциация возбужденных частиц, происходящая без излучения квантов света.

Интенсивность люминесценции увеличивается при замораживании растворов. Например, при охлаждении до минус 196 °С раствор, содержащий Рв в концентрированной HCl, дает фиолетовую люминесценцию.

Примеси оказывают отрицательное влияние на выход люминесценции. Тушение люминесценции часто используют для определения примесей.

Аппаратурное оформление метода

Для проведения люминесцентного анализа используют различные электрофлуориметры, принципиальная схема которых приведена на рис. 14.

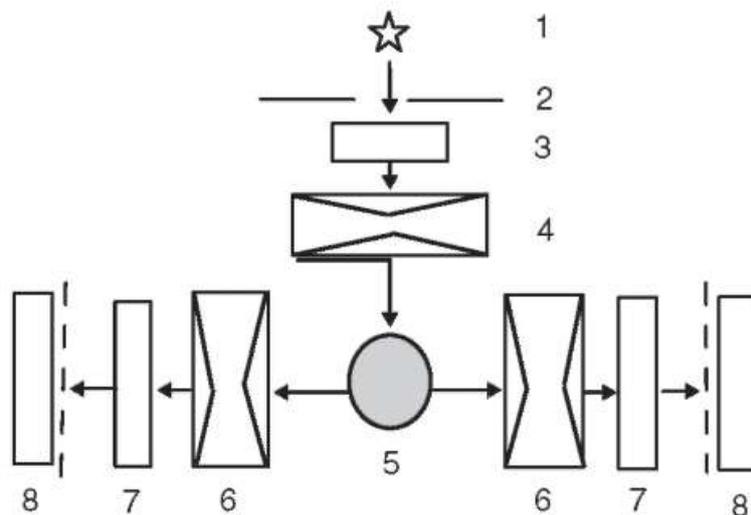


Рис. 14. Оптическая схема флуориметра

Излучение от источника 1 проходит через отверстие в диафрагме 2, первичный светофильтр 3, кварцевую линзу 4 и попадает в анализируемый раствор 5. Люминесцентное излучение раствора собирается кварцевыми линзами (6), проходит через вторичные светофильтры 7 и попадает на фотоэлементы 8. Светофильтры 7 пропускают излучение и поглощают рассеянный свет от источника возбуждения. Приемник света (фотоэлемент) измеряет люминесцентное излучение под прямым углом к направлению возбуждающего света. Фотоэлемент преобразует световую энергию в электрический ток, который усиливается и регистрируется микроамперметром. Показания микроамперметра прямо пропорциональны интенсивности люминесцентного излучения и концентрации люминесцирующего вещества в растворе.

В люминесцентном анализе исследуемое вещество чаще всего освещают УФ-лучами. Среди различных источников освещения, вызывающих люминесценцию, наибольшее распространение получили газоразрядные лампы. В качестве приемников излучения в современных приборах используются фотоумножители. Приемником люминесцентного излучения также может являться глаз человека.

Использование люминесценции в анализе

Качественный анализ

Люминесцентные качественные реакции очень чувствительны, особенно когда к раствору неорганических веществ добавляют органические реагенты, вызывающие яркую люминесценцию. Например, для качественного обнаружения Zn добавляют салициловую кислоту, для обнаружения Li и Al предложен 8-оксихинолин и др.

Качественный анализ основан на способности вещества в соответствующих условиях люминесцировать или, реже, гасить люминесценцию. Возникновение или исчезновение люминесценции часто наблюдается визуально.

Количественный анализ

Количественный анализ основан зависимости интенсивности люминесценции от концентрации вещества, т. е. на использовании соотношения

$$I_l = k \cdot C.$$

Для расчета содержания вещества в пробе по результатам люминесцентных измерений чаще всего используют методы градуировочного графика, сравнения и добавок.

Метод градуировочного графика. Используется наиболее часто. В этом методе измеряют интенсивность люминесценции серии стандартных образцов (растворов), охватывающих весь диапазон ожидаемых содержаний определяемого вещества в пробе, и строят график зависимости интенсивности люминесценции от концентрации определяемого вещества. В идеальном случае градуировочный график должен быть линейным и проходить через начало координат. На практике он не всегда оказывается линейным в широком диапазоне содержаний определяемого вещества и редко выходит из начала координат. В аналогичных условиях измеряют интенсивность люминесценции определяемого компонента и по графику находят его концентрацию в анализируемом объекте.

Выбор оптимальных условий проведения люминесцентного анализа

Метод люминесцентного анализа позволяет количественно определять не только вещества, способные к собственному свечению, но и ряд веществ, которые не способны к люминесценции. Многие органические вещества обладают собственной люминесценцией и могут быть количественно определены путем измерения интенсивности люминесценции непосредственно анализируемых растворов.

При определении неорганических веществ, большинство из которых не обладает собственной люминесценцией, предварительно проводят аналитические реакции, в результате которых образуются способные к люминесценции комплексные соединения. В том случае, когда в результате такой реакции образуется малорастворимое в воде комплексное соединение, его экстрагируют из водной фазы органическим растворителем.

При анализе раствора, в котором присутствуют мешающие анализу примеси, проводят аналитическую реакцию с определяемым ионом и образующийся комплекс экстрагируют из водной фазы в органическую. Мешающие ионы остаются в водной фазе.

Полученный экстракт определяемого вещества, существующего в составе люминесцирующего комплекса, анализируют далее обычным образом.

Достоинства метода

1. Метод может использоваться для определения почти любых элементов при их содержании $\approx 10^{-5}$ % и меньше, многих органических веществ и др.
2. Применим для определения микропримесей.
3. Большой интерес вызывает применение люминесцентных индикаторов, которые изменяют цвет или $I_{\text{л}}$ в зависимости от свойств участников реакции, pH, присутствия окислителя. Например, используя в качестве индикатора морин, можно титриметрически определять Al, Ga, Zr и другие элементы.
4. Погрешность метода составляет 5–7 %.
5. Очень низкий предел обнаружения (0,05 мкг/мл и ниже).
6. Высокая селективность.
7. Простота аппаратного оформления.

Практическое применение

1. В медицине – диагностика различных заболеваний (рак, малярия и др.).
2. В фармацевтике – контроль за качеством лекарственных препаратов, анализ биологически активных веществ (витаминов, антибиотиков и др.).
3. В сельском хозяйстве и пищевой промышленности – для определения жизнеспособности семян, качества муки, определения стадии загнивания овощей и фруктов.
4. В алмазодобывающей промышленности – для определения качества алмазов.
5. В бумажной промышленности – для определения качества целлюлозы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова природа люминесцентного излучения?
2. Каким образом классифицируют методы люминесцентного анализа?
3. На чем основан качественный люминесцентный анализ?
4. От чего зависит интенсивность люминесценции? Как она связана с концентрацией?
5. Каковы достоинства и недостатки люминесцентного анализа?
6. Какие методы используют для определения концентрации вещества в люминесцентном методе анализа?
7. На чем основан количественный люминесцентный метод анализа?
8. Какие вещества можно анализировать с помощью люминесцентного метода анализа?
9. На чем основан закон Стокса – Ломмеля?
10. Для чего используется правило зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения?
11. Что такое выход люминесценции и от чего он зависит?
12. На чем основан закон Вавилова?
13. Что такое тушение люминесценции? Какие виды тушения вы знаете?
14. Приведите схему простейшего флуориметра.
15. Каковы возможности использования данного метода для контроля качества пищевых продуктов?

2.7. Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрический анализ основан на измерении показателя преломления (рефракции) света при прохождении его через границу раздела прозрачных сред, по которому судят о природе вещества, его чистоте или содержании в растворах.

Рефракция – это явление преломления луча света на границе раздела двух сред, различных по плотности. Количественно рефракцию оценивают по углу или показателю преломления света. Рефрактометрический метод анализа – это метод, основанный на зависимости показателя преломления света от состава системы, т.е. от концентрации компонента в растворе.

Рефрактометрия основана на измерении относительных показателей преломления веществ.

Отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β называют относительным показателем преломления η второго вещества по отношению к первому (рис. 15):

$$\eta = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

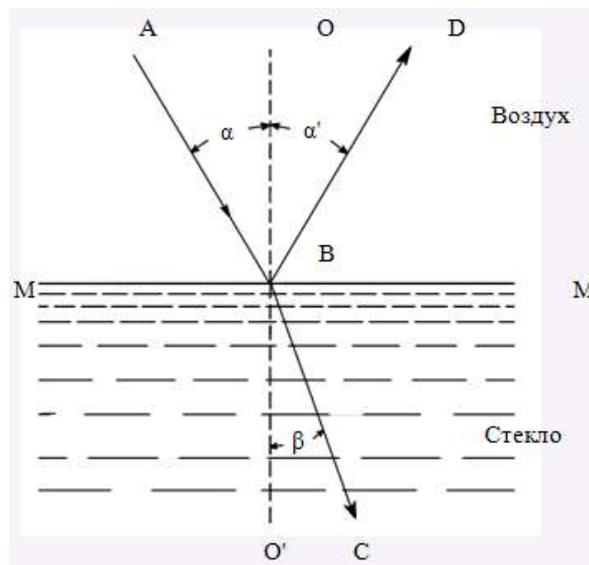


Рис. 15. Схема преломления луча

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в другую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. При увеличении угла падения, изменяется соотношение между долями световой энергии, проходящей в другую среду и отраженной от нее.

Показатель преломления зависит от природы, плотности и концентрации веществ, типа растворителя, температуры и других факторов. Каждая среда имеет постоянный показатель преломления и, следовательно, отношение синусов углов также является постоянной величиной. Для жидкостей и твердых тел n обычно определяют относительно воздуха, а для газов – относительно вакуума. Если в качестве сред используется не воздух, а любые другие среды, то каждая из них описывается своим показателем и предельным углом преломления.

Значения n зависят от длины волны света λ и температуры, которые указывают соответственно в подстрочном и надстрочном индексах. Например, показатель преломления при 20 °С для D-линии спектра натрия ($\lambda = 589$ нм) – n_D^{20} или n_{589}^{20} .

Обычно измерение показателя преломления проводят при температуре 20 °С. Однако при измерениях в условиях другой температуры вводят поправку на температуру по формуле

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,00023(t - 20),$$

где n_D^{20} – показатель преломления при 20 °С;

n_D^t – показатель преломления при температуре образца;

t – температура, при которой проводили исследование, °С.

Для воды и водных растворов при температурах 20 ± 5 °С показатель преломления изменяется практически на одну и ту же величину и составляет 1,3330, поэтому в этом интервале температур для водных растворов температурную поправку вносить не нужно.

Показатель преломления при прочих постоянных условиях связан прямой пропорциональной зависимостью с концентрацией компонента в растворе и его измерение широко используется в количественном анализе.

Обычно показатели преломления жидких и твердых тел определяют на рефрактометрах. Рефрактометры предназначены для измерения показателя преломления и средней дисперсии неагрессивных жидкостей и твердых тел, содержания белка и сухих веществ в молоке и его продуктах, для определения качества или состояния различных продуктов, сырья, плодов, ягод, меда, растительных масел.

Наиболее распространенным в аналитических лабораториях является рефрактометры Аббе, принципиальная схема которого представлена на рис. 16.

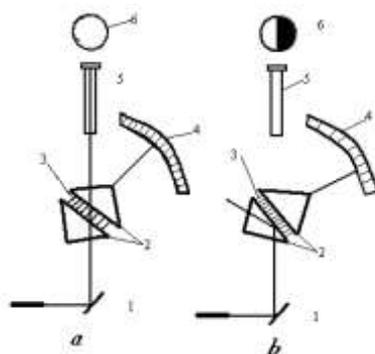


Рис.16. Принципиальная схема рефрактометра Аббе: 1 – источник света; 2 – призмы; 3 – исследуемое вещество; 4 – шкала; 5 – окуляр

Рефрактометр Аббе позволяет применять освещение не монохроматическим, а белым светом, отградуированным под желтую линию натрия. При этом в окуляре 5 получается окрашенная граница поля. Показатель преломления исследуемого вещества в рефрактометре обычно отсчитывают непосредственно по шкале, совмещая с ней границу светлого и темного поля.

Для рефрактометрии растворов в широких диапазонах концентраций пользуются таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (для растворов сахарозы, этанола и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции.

Определение концентрации вещества методом градуировочного графика. Готовят серию стандартных растворов определяемого вещества. Измеряют показатели преломления для каждого из приготовленных растворов. По полученным данным строят градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации вещества в растворе. Одну каплю исследуемого раствора наносят пипеткой на поверхность призмы и снимают отсчет по шкале показателей преломления. Содержание вещества в исследуемом растворе находят по градуировочному графику.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан рефрактометрический метод анализа?
2. Что такое относительный показатель преломления?
3. От каких факторов зависит показатель преломления?
4. Как определить концентрацию компонента в растворе рефрактометрическим методом, используя градуировочный график?

Глава 3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К электрохимическим методам анализа относятся методы, основанные на измерении электрических параметров анализируемых систем (количества электричества, прошедшего через раствор; силы предельного диффузионного тока; электропроводности электролита; потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор, и др.), изменяющихся в результате определенных реакций.

Классификация электрохимических методов анализа

1. По способу выполнения:

Прямые (ионометрия, кулонометрия, потенциометрия, полярография и др.).

Косвенные (титриметрия с электрохимическими методами индикации).

Инверсионные (инверсионная вольтамперометрия и др.).

2. По количеству вещества, участвующему в электродном процессе:

Все вещество участвует в электродном процессе (электрогравиметрия, прямая кулонометрия и др.).

Лишь незначительная доля вещества подвергается электропревращению (полярография, вольтамперометрия, прямая потенциометрия и др.).

3. По измеряемому электрохимическому параметру (используются чаще всего, так как измеряемый электрохимический параметр является наиболее важным классификационным признаком).

Таблица 5

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому электрохимическому параметру

| Наименование метода | Функциональная зависимость | Измеряемый параметр | Разновидность |
|---------------------|----------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Потенциометрия | $E=f(a)$ | ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения | Прямая Потенциометрия. Потенциометрическое титрование |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------|---|--|---|
| Электрогравиметрия | $Q=f(m)$ | Масса вещества, выделившегося на электроде | Классический электроанализ. Внутренний электролиз |
| Кулонометрия | $Q=f(c)$ | Количество электричества | Прямая кулонометрия. Кулонометрическое титрование |
| Кондуктометрия | $\lambda=f(m)$ | Электропроводность | Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование |
| Вольтамперометрия | $I=f(E)$ $I=f(C) \text{ при } E=const$ | Предельный ток. Предельный ток | Полярография (Hg капающий электрод). Амперометрия. Амперометрическое титрование |

3.1. Потенциометрический метод анализа

3.1.1. Общая характеристика метода

Потенциометрия основана на измерении потенциала, возникающего между электродом и раствором (или, точнее, ЭДС гальванического элемента), величина которого зависит от количества (концентрации) или качества (природы) определяемого компонента. Такой электрод называют индикаторным. Таким образом, потенциал электрода в потенциометрии – аналитический сигнал.

Достоинства метода

1. Простота аппаратного оформления.
2. Быстрота проведения измерений.
3. Высокая чувствительность.
4. Возможность работы с малыми объемами.
5. Большой диапазон концентраций.

6. Универсальность. Метод позволяет использовать реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

7. Для анализа можно использовать мутные и окрашенные растворы.

По назначению потенциометрический метод может быть классифицирован как прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование.

В потенциометрии выделяют две группы методов, различающиеся природой используемых индикаторных электродов и электрохимической реакцией на них:

1. *Редоксметрия* (классическая потенциометрия) с использованием электродов с электронным типом проводимости. Возникающий при этом потенциал подчиняется уравнению *Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль;

T – температура, К;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в редокс-процессе;

$a_{Me^{n+}}$ – активность потенциалопределяющих ионов.

Электрохимическая реакция, протекающая на электроде:



2. *Ионометрия* – разновидность потенциометрии, где в качестве индикаторных электродов используются электроды с ионным типом проводимости – мембранные ионселективные электроды (ИСЭ), потенциал которых возникает вследствие обмена ионами мембраны с раствором и подчиняется уравнению *Никольского*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_i - K_{ij} \cdot a_j),$$

где E^0 – условный стандартный потенциал;

a_i – активность определяемых ионов i ;

a_j – активность мешающих j -ионов;

K_{ij} – коэффициент селективности.

Знак «+» ставится при расчетах потенциалов катионселективных электродов, знак «-» – анионселективных.

Частный случай – рН-метрия.

Метод характеризуется сравнительно невысокой точностью определения. Потенциал измеряется на приборах с точностью ± 1 мВ, что соответствует погрешности определения концентрации однозарядных ионов $\pm 4\%$. Концентрации многозарядных ионов определяются с еще большими погрешностями.

Другим ограничением является пропорциональность величины потенциала логарифму активности, а не концентрации, переход к концентрации затруднителен.

Существующие приемы ионометрических измерений направлены на преодоление указанных ограничений.

3.1.2. Понятия и термины, используемые в потенциометрии

1. *Электроды* – совокупность 2, 3 или 4-х контактирующих фаз, на границах которых возникают скачки электрических потенциалов.

Контактирующими фазами являются электролиты, металлы или полупроводники.

Если в контакте находятся расплавы или растворы электролитов, то такую систему электродом не называют.

2. *Электрохимическая ячейка*. Состоит из пары электродов, погруженных в один общий или два разных электролита, находящихся в непосредственном контакте



или соединенных солевым мостиком



Вертикальная черта показывает границу раздела, на которой может возникнуть скачок потенциала. Солевой мостик обозначают ||.

Электрохимические ячейки, в которых электрическая энергия образуется за счет химической реакции, называют *гальваническими элементами*.

3. *Мембранная ячейка* – ячейка, состоящая из мембранного электрода и двух электродов с металлической основой (электроды сравнения)



где m_1 и m_2 – моляльные концентрации соли в растворах.

4. *Электродвижущая сила* – разность электродных потенциалов правого e_1 и левого e концов правильно разомкнутого гальванического элемента.

В потенциометрии используют только правильно разомкнутые гальванические элементы. Неправильно разомкнутый элемент обозначают



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов электродов исследуемой цепи.

Измерив величину ЭДС и зная значение потенциала одного из электродов относительно водородного (стандартного электрода), можно определить потенциал другого электрода.

Далее по уравнению Нернста можно определить концентрацию вещества в растворе.

5. *Электродная реакция* (полуреакция) – реакция, протекающая на границе раздела фаз, составляющих электрод.

6. *Солевой мостик* (электролитический ключ) – трубка, наполненная концентрированным раствором электролита и погруженного своими концами в два других электролита, являющихся основными частями электрохимической ячейки.

7. *Электродный потенциал* (обычно условный потенциал) – ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного и исследуемого электродов.

Стандартный электродный потенциал – когда активность каждого компонента равна 1 моль/л.

Формальный электродный потенциал – когда концентрация каждого компонента равна 1 моль/л.

Мембранный потенциал – разность скачков электродных потенциалов на двух границах мембраны с двумя растворами – исследуемым и внутренним.

3.1.3. Электроды в потенциометрии

В потенциометрии используют электроды двух типов:

1. *Электроды сравнения* – полуэлементы, потенциалы которых известны, постоянны и не зависят от состава изучаемого раствора.

2. *Индикаторные электроды* – полуэлементы, потенциалы которых зависят от активности (концентрации) определяемого компо-

нента. Используются в сочетании с электродами сравнения. Применяются для измерения обратимых потенциалов исследуемых электродных реакций.

Электроды сравнения

1. *Водородный электрод* (с.в.э.) – универсальный электрод сравнения. Представляет собой равновесную систему, состоящую из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, погруженной в раствор, насыщенный водородом и содержащий ионы водорода.

Электрохимическую реакцию в данном случае можно представить как:



По международному соглашению принято считать потенциал с.в.э. при любой t^0 равным 0 и относительно него выражать стандартные потенциалы других систем.

С.в.э. может использоваться и как индикаторный электрод для определения рН.

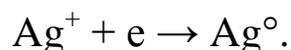
Однако возможности его применения ограничены, поэтому в качестве электродов сравнения могут выступать хлоридсеребряный (рассмотрен ниже), каломельный и другие.

Индикаторные электроды

Согласно электрохимическим реакциям электроды, используемые в потенциометрии, различают по роду.

1. *Электроды первого рода* (металлические) – используют при измерении потенциала в качестве индикаторных.

Активные электроды 1-го рода – это металлическая пластинка или проволока, погруженная в раствор хорошо растворимой соли данного металла. Электроды 1-го рода обратимы относительно собственных ионов, а их потенциал – функция активности этих ионов в растворе. Например, серебряный электрод ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$): электрохимическая реакция:



Электрод активен и сам принимает участие в обмене электрона. Потенциал такого электрода подчиняется уравнению **Нернста**:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

К этой группе электродов относят и *индифферентные электроды*, которые не участвуют в электрохимической реакции, а только обеспечивают перенос электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе.

Эти электроды представляют собой пластинку или проволоку, изготовленную из инертных металлов (Pt, Au и др.), погруженную в раствор, содержащий сопряженную редокс-пару, например, платиновый электрод. Платина в раствор ионов не поставляет, а выступает лишь переносчиком электронов от окислителя к восстановителю в растворе.

Потенциал электрода зависит от активности окисленной и восстановленной форм. Например, потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

2. *Электроды второго рода* – это системы, в которых металл электрода покрыт труднорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащим хорошо растворимую соль с теми же анионами, т.е. это металл, находящийся в равновесии с его малорастворимой солью. Например, хлоридсеребряный электрод (х.с.э.) $Ag|AgCl|Cl^-$ (рис. 17).

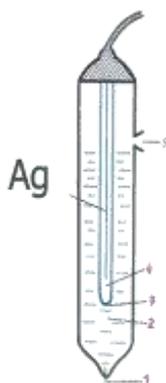


Рис. 17. Хлоридсеребряный электрод сравнения:

- 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором;
- 2 – внешний раствор KCl (насыщенный);
- 3 – отверстие для контакта;
- 4 – внутренний раствор KCl (насыщенный);
- 5 – отверстие для ввода раствора KCl

Электрохимическая реакция: $AgCl + e \rightarrow Ag^0 + Cl^-$. Потенциал такого электрода зависит от активности аниона соли, хотя сами анионы при этом не окисляются и не восстанавливаются:

$$E_{AgCl/Ag, Cl^-} = E - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Cl^-}.$$

Потенциалы электродов 2-го рода хорошо воспроизводимы и устойчивы. Такие электроды чаще используют в качестве электродов сравнения.

Электроды 2-го рода используют и как индикаторные для определения концентрации собственных ионов. При 25 °С потенциал х.с.э. равен 0,222 В по отношению к водородному электроду:

$$E_{Ag^+ / Ag} = E^0_{Ag^+ / Ag} + 0,059 \frac{n p_{AgCl}}{a_{Cl^-}}.$$

3. *Ионселективные (мембранные)* – сенсоры (чувствительные элементы), потенциал которых линейно зависит от $\lg a$ определяемого иона. Среди таких электродов наиболее часто используется стеклянный электрод (рис. 18).

Высокое содержание Na^+ в мембране способствует обмену между ионами Na^+ из мембраны и H^+ из раствора.

Потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и определяется:

$$E = K - 0,059 \text{ рН},$$

где K – константа, зависящая от сорта стекла и устройства электрода.

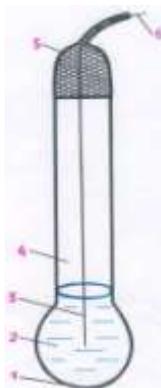


Рис. 18. Устройство стеклянного электрода:

1 – тонкая рН-чувствительная стеклянная мембрана, заполненная 0,1М раствором HCl (2); 3 – внутренний электрод: серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью AgCl; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

Преимущества стеклянного электрода

1. Электрохимическое равновесие устанавливается мгновенно.
2. Электрод не адсорбирует ПАВ.

3. Отсутствуют влияния окислителей и восстановителей на работу электрода.

4. Электрод применим в широком диапазоне рН. Не рекомендуется использовать электрод при рН больше 10, так как нарушаются его функции.

С другим составом стекла электроды селективны на другие ионы, например, существуют рNa-, рK-, рCa-, рMg-, рNO₃-, рCl- и другие стеклянные электроды.

Существуют жидкие мембранные электроды, которые представляют собой две несмешивающиеся с водой жидкие фазы.

Измерительное устройство, применяемое для измерения потенциала – потенциометр. Такие приборы заводского типа называют рН-метрами (иономерами), поскольку они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих рН-чувствительный стеклянный электрод с высоким сопротивлением. Шкала этих приборов калибруется как в милливольтгах, так и в единицах рН.

3.1.4. Прямая потенциометрия

Прямая потенциометрия основана на применении *уравнения Нернста* для определения концентрации (активности) по экспериментально установленному потенциалу электрода. Метод основан на точном измерении электродного потенциала $E_{\text{равн}}$ и нахождении по уравнению Нернста концентрации (активности) потенциалопределяющего иона в растворе:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E^0 – стандартный (нормальный) потенциал электрода при концентрации определенных ионов 1 моль · экв/л (справочная величина);

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(град·моль);

T – абсолютная температура, °К;

n – заряд иона;

F – постоянная Фарадея 96500 Кл/моль;

a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной формы вещества в растворе.

Перейдя от натурального логарифма к десятичному и подставив численные значения констант, получим

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Этот метод является, пожалуй, единственным, позволяющим непосредственно в растворе определять активности ионов.

В ионометрии в качестве индикаторных применяют обычно мембранные ионселективные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемых ионов. Электродами сравнения служат электроды 2-го рода (например, хлоридсеребряный).

Концентрацию определяемых ионов находят одним из методов количественного анализа:

1. Метод градуировочного графика $E = f(C)$.
2. Метод добавок (анализ сложных по составу и сильно разбавленных растворов).
3. Метод градуировки электрода по растворам с точно известной концентрацией определяемых ионов (буферные растворы) – ионометрия.

Метод градуировочного графика

1. Для построения градуировочного графика в координатах $E - \lg C_M$ ($E - pC_M$) измеряют ЭДС элемента при нескольких концентрациях определяемого иона и постоянной ионной силе.

2. По величине ЭДС и градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента в растворе (рис. 19).

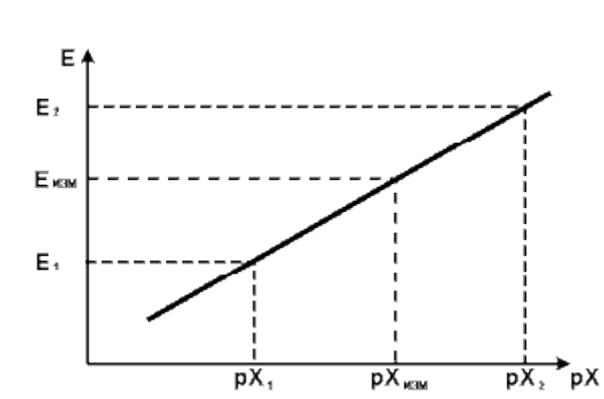


Рис. 19. Градуировочный график для определения концентрации методом прямой потенциометрии

Поскольку градуировочный график представляет собой прямую, то произвести расчеты по найденному потенциалу несложно.

Важной особенностью метода градуировочного графика является необходимость постоянства условий проведения измерений. При проведении измерений следует прежде всего уделять внимание уравниванию температуры и ионной силы, как в стандартных растворах, так и в анализируемых пробах. Несоблюдение этого условия ведет к увеличению погрешности измерений.

3.1.5. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование относится к косвенным методам анализа. Метод основан на установлении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при титровании.

В основе метода лежит вариант классического титрования, но не с индикаторной, а с потенциометрической индикацией точки эквивалентности с помощью индикаторного и вспомогательного электродов.

Титрант добавляют точно известными порциями и записывают показания прибора E . По результатам титрования строят интегральную ($E - V, \text{см}^3$), или дифференциальную ($\frac{\Delta E}{\Delta V} - V, \text{см}^3$) кривые титрования (рис. 20).

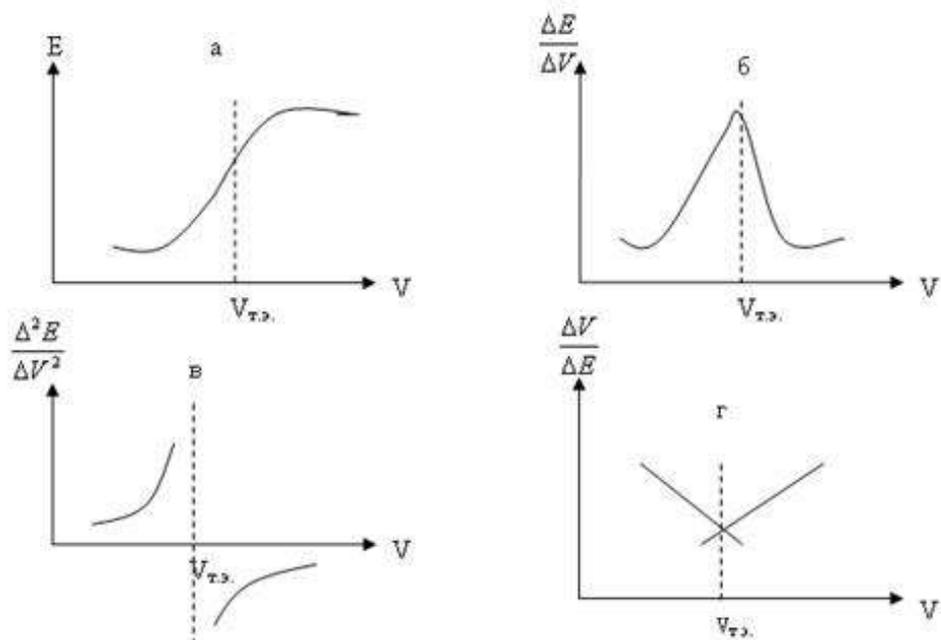


Рис. 20. Нахождение эквивалентного объема титранта по кривым потенциометрического титрования: а – интегральная кривая титрования; б – график первой производной от потенциала по объему; в – график второй производной, г – кривая Грана

В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V$ (рис. 20, г). Перед точкой эквивалентности и после нее кривая линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых.

Выбор индикаторных электродов зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции (табл. 6). В потенциометрическом титровании используют все четыре типа химических реакций (кисотно-основного, окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения). В качестве электродов сравнения применяют насыщенные электроды второго рода.

Таблица 6

Варианты потенциометрического титрования

| Название (тип реакции) | Измеряемая величина | Электроды | | Определяемые вещества |
|--|------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------------|
| | | индикаторные | сравнения | |
| Протолитометрия (кисотно-основные) | pH | pH-стеклянный, хингидронный | Хлоридсеребряный, каломельный | Кислоты, основания, соли |
| Редоксметрия (окисления-восстановления) | E | Индицифферентные 1-го рода (платиновый) | Хлоридсеребряный, каломельный | Окислители, восстановители |
| Комплексометрия (комплексообразования) | pMe | Металлселективные | Хлоридсеребряный, каломельный | Ионы металлов Me^{n+} , $n > 1$ |
| Осадительное (осаждения) | pAg, pCl, pBr и др. | Ионселективные, ненасыщенные 2-го рода, серебряный | Хлоридсеребряный, каломельный | Ионы, образующие осадки |

Гальванический элемент, составленный из индикаторного ионселективного электрода и вспомогательного хлоридсеребряного электрода сравнения, может быть представлен схемой:



Потенциометрическая ячейка для измерения потенциала с ион-селективным электродом в качестве индикаторного представлена на рис. 21.

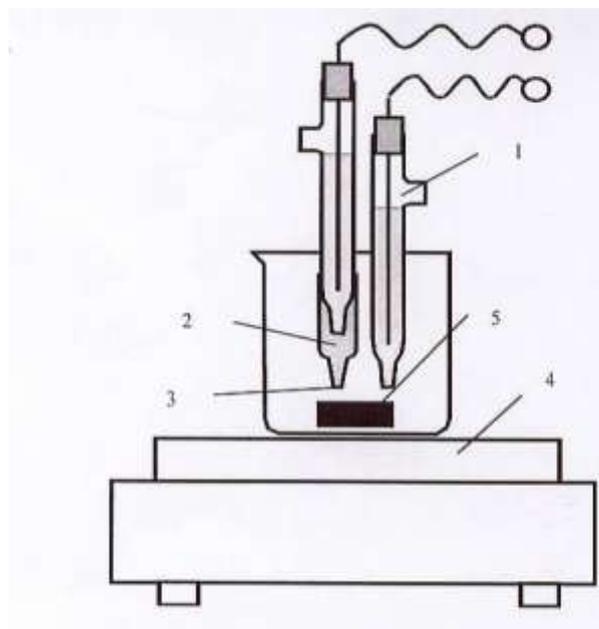


Рис. 21. Схема установки для измерения потенциала с ионселективным электродом: 1 – вспомогательный электрод ЭВЛ-1МЗ; 2 – наконечник ионселективного электрода; 3 – жидкая мембрана; 4 – магнитная мешалка; 5 – магнит

Методика потенциометрического титрования

В стакан для титрования емкостью 50–100 мл переносят пипеткой аликвотную часть испытуемого раствора. Прибавляют необходимые реагенты и погружают в раствор электроды. Если уровень раствора мал и электроды недостаточно погружены в раствор, добавляют нужное количество воды (или другого растворителя), включают мешалку и титруют, записывая показания прибора. Целесообразно первое титрование выполнить ориентировочно, прибавляя титрант порциями по 1–2 мл.

Результаты измерений помещают в таблицу, где наряду с исходными данными вносят и данные для расчетов по дифференциальным кривым (табл. 7).

Для построения интегральной кривой используются данные столбцов 1 и 2, для построения дифференциальной кривой – столбцов 1 и 5, для построения кривой второй производной – столбцов 1 и 7.

Результаты потенциометрического титрования

| $V, \text{ см}^3$ | $E, \text{ мВ}$ | $\Delta V_i, \text{ см}^3$ | $\Delta E_i, \text{ мВ}$ | $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ | $\Delta^2 E = \Delta E_{i+1} - \Delta E_i$ | $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \cdot 10^{-2}$ |
|-------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|---|
| | | | | | | |
| | | | | | | |

Построив график зависимости E от объема титранта, находят положение скачка титрования и при повторном титровании вначале добавляют титрант относительно большими порциями (2–5 мл), а вблизи скачка титрант добавляют по 0,1–0,05 мл или даже по одной капле. Точке эквивалентности соответствует область максимального скачка потенциала, максимум первой производной от потенциала по объему титранта или момент резкого падения второй производной. Графическое нахождение точки эквивалентности показано на рис. 20.

Расчет результатов потенциометрического титрования проводят так же, как в классической титриметрии.

Практическое применение метода

1. В анализе объектов окружающей среды и технологических растворов (определение рН и концентрации ионов).

2. В медицине и других биологических исследованиях (например, Са-электрод позволяет определять жесткость воды, содержание Са в биологических объектах и др.).

3. Для изучения равновесий в растворах: определения констант равновесия, констант диссоциации, констант устойчивости комплексных соединений, ПР.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте классификацию электрохимических методов анализа по способу выполнения, по количеству вещества, участвующему в электродном процессе, по измеряемым электрохимическим параметрам.

2. На чем основаны потенциометрические методы анализа?

3. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.

4. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Укажите требования, которые к ним предъявляются.

5. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения рН?

6. Укажите достоинства и недостатки метода прямой потенциометрии.

7. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловлен выбор координат?

8. Как осуществляется потенциометрическое титрование и в чем заключаются его преимущества перед индикаторным?

9. Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?

10. Как возникает потенциал мембранных электродов? Как он связан с активностью потенциалопределяющих ионов?

11. Какая величина является аналитическим сигналом в потенциометрических методах? От каких параметров электрохимической ячейки она зависит?

12. Каково назначение электролитического ключа в ячейках с переносом?

13. Как устанавливают точку эквивалентности в потенциометрическом титровании? В чем достоинства того или иного метода?

14. Чем объясняется происхождение скачка на кривых потенциометрического титрования?

3.2. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия основана на изучении *поляризационных* или *вольт-амперных кривых* (кривых зависимости силы тока от напряжения), которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока.

Основатель метода – чешский ученый Я. Гейровский (1922 г.), за что он в 1959 г. получил Нобелевскую премию.

Гейровский проводил электролиз на *Hg-капающем электроде*.

Вольтамперометрию, связанную с использованием ртутного капающего электрода, стали называть полярографией. Таким образом, в полярографии поляризуемый электрод (индикаторный) –

Hg-капающий с постоянно обновляющейся поверхностью (катод), а электрод сравнения – слой ртути на дне ячейки (анод).

3.2.1. Полярография – основы метода

Рассмотрим электролиз в системе, где катодом служит Hg-капающий электрод, а анодом является практически неполяризуемый каломельный электрод.

Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться под действием электрического тока, сила тока I будет пропорциональна приложенному напряжению E (закон Ома):

$$I = E/R.$$

В присутствии веществ, способных восстанавливаться, вид кривой изменится.

1. По достижении потенциала восстановления ионы начнут разряжаться на Hg-электроде.

2. Концентрация ионов у поверхности ртутной капли начнет уменьшаться, а сила тока возрастать.

3. Однако за счет диффузии к поверхности капли доставляются новые порции ионов. Сила тока в цепи будет зависеть от скорости диффузии, которая пропорциональна разности концентраций в массе раствора C_M и в приэлектродном слое C_M^0 .

$$I = k(C_M - C_M^0).$$

4. При некотором потенциале концентрация ионов у поверхности ртутной капли сильно уменьшится и скорость разряда ионов станет равной скорости диффузии.

5. Концентрация ионов в массе раствора будет постоянна, а концентрация у поверхности электрода близка к 0, поэтому их разность будет постоянной. Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения.

Этот *постоянный ток, контролируемый диффузией, называют диффузионным током (I_d)*.

Связь диффузионного тока I_d с концентрацией иона C_M передается уравнением **Ильковича**:

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

где z – заряд иона;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра $\text{мг}/\text{с}$;

t – время образования ртутной капли (период капания), с ;

C – концентрация депполяризатора в растворе, $\text{ммоль}/\text{л}$.

При постоянных условиях полярографирования уравнение приобретает вид

$$I_d = kC_M,$$

где k – константа, зависящая от природы определяемого иона, среды, температуры и характеристик электрода. Поэтому в работах по полярографии всегда указывается характеристика капилляра.

Линейная зависимость I от C_M является основой количественного полярографического анализа.

Зависимость силы тока от приложенного напряжения при обратимом электродном процессе передает уравнение

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I},$$

где E – потенциал в любой точке волны,

I – сила тока в этой точке волны,

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{град} \cdot \text{моль})$;

T – абсолютная температура, $^\circ\text{К}$;

n – заряд иона;

F – постоянная Фарадея, $96500 \text{ Кл}/\text{моль}$.

Это уравнение называется *уравнением полярографической волны*, а величина $E_{1/2}$ называется *потенциалом полуволны*.

Типичная полярографическая волна (полярограмма) приведена на рис. 22.

Участок I от начала регистрации электрохимического сигнала до начала электрохимической реакции – это остаточный ток, его величина имеет порядок 10^{-7} А. Участок II – резкое увеличение I от E за счет электрохимической реакции. Так как на катоде начинается разряд ионов, сила тока резко возрастает, стремясь к предельной величине диффузионного тока I_d . Когда I станет равной I_d , уравнение полярографической волны приобретает вид $E = E_{1/2}$. Участок III – диф-

фузионный ток, достигнув предельного значения, остается постоянным, реакция завершена.

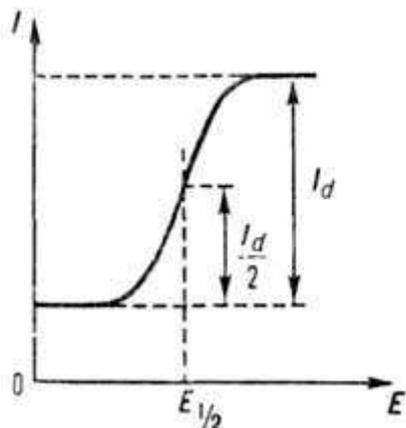


Рис. 22. Типичный вид полярографической волны

Таким образом, потенциал полуволны $E_{1/2}$ не зависит от силы тока и концентрации восстанавливающегося иона и является качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита.

Фоновый электролит (обычно раствор соли щелочного или щелочноземельного металла) добавляют в раствор для обеспечения высокой электропроводности раствора и предотвращения недиффузионных процессов (например, миграции ионов).

Если в растворе присутствуют несколько веществ, потенциалы полуволны которых различаются на 100 мВ и больше, то на полярограмме будет не одна волна, а несколько (рис. 23).

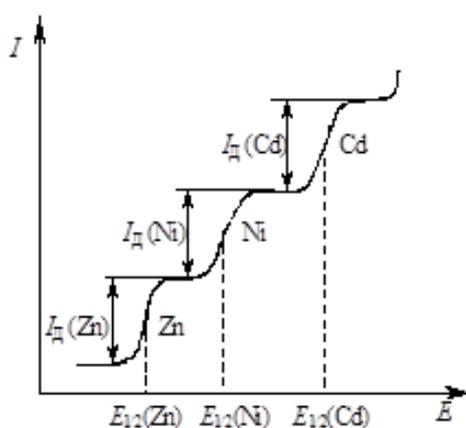


Рис. 23. Полярограмма раствора, содержащего цинк, никель и кадмий

Схема полярографической установки представлена на рис. 24.

Анализируемый раствор, находящийся в электролизере 1, на дне которого имеется слой ртути, является анодом. Часто в качестве анода используют каломельный электрод (НКЭ). Катодом служит Hg-капающий электрод, соединенный с резервуаром 2. На эти электроды от внешнего источника напряжения подают плавно изменяющееся напряжение. Плотность тока (A/cm^2) на электроде сравнения, имеющего большую поверхность, ничтожно мала, поэтому потенциал его практически не изменяется, т.е. этот электрод не поляризуется. Плотность тока на Hg-капающем электроде вследствие его малой поверхности высока, поэтому этот электрод изменяет свой равновесный потенциал, т. е. поляризуется. Внешнее напряжение, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда 5 и измерять гальванометром 3 силу тока, проходящего через раствор.

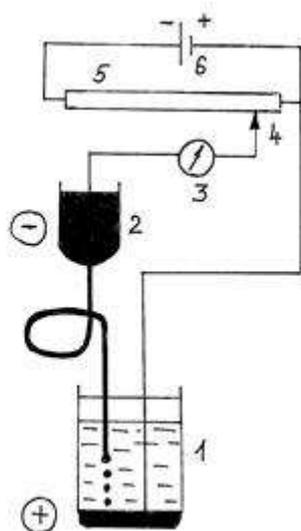


Рис. 24. Схема полярографической установки: 1 – электролизер; 2 – сосуд с ртутью; 3 – гальванометр; 4 – передвижной контакт; 5 – реохорд; 6 – аккумулятор

3.2.2. Качественный анализ

Качественной характеристикой является *потенциал полуволны $E_{1/2}$* , который находят графически по интегральной (см. рис. 22, 23) или дифференциальной вольтамперограмме (рис. 25). В первом случае используют метод тех касательных, во втором – опускают перпендикуляры из середины пика на ось абсцисс.

Для идентификации неизвестного вещества найденный потенциал полуволны сравнивают с табличными значениями.

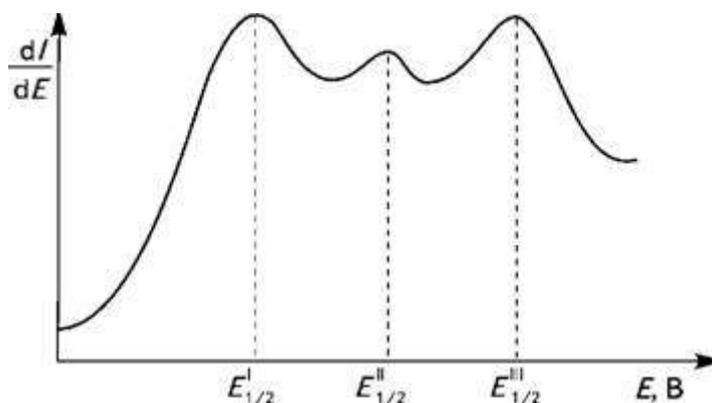


Рис. 25. Дифференциальная полярограмма трехкомпонентного раствора

3.2.3. Количественный анализ

Количественный анализ основан на пропорциональной зависимости между силой предельного диффузионного тока I (мкА) и концентрацией деполяризатора C .

$$I = kC.$$

На практике для количественных определений уравнение Ильковича, как правило, не используют, поскольку определение численных значений всех его параметров – слишком трудоемкая работа. Чаще всего для целей количественного анализа пользуются высотой полярографической волны h , выраженной в мм.

Для определения концентрации компонента используют методы:

- 1) градуировочного графика;
- 2) стандартных растворов;
- 3) добавок (расчетный или графический вариант).

Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика, построенного в координатах $I_d - C$, используют наиболее часто. Он представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 26).

Метод обычно применяют при выполнении серийных анализов. При построении градуировочного графика часто вместо величины

предельного диффузионного тока откладывают просто высоту полярографической волны h , измеренной на полярограмме в миллиметрах (рис. 27).

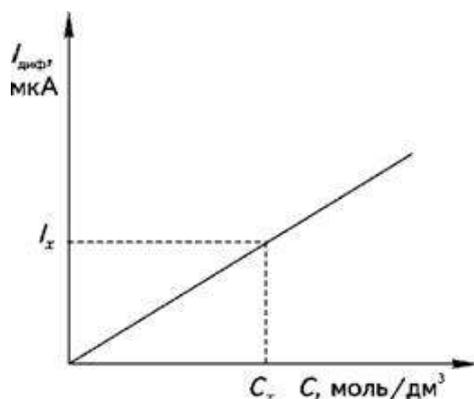


Рис. 26. Градуировочный график в полярографическом анализе

Для построения градуировочного графика полярографируют несколько стандартных растворов. Измеряют для каждого раствора высоту полярографической волны h (рис. 27). Строят график зависимости высоты полярографической волны, которая пропорциональна силе диффузионного тока, от концентрации анализируемого вещества. В соответствии с уравнением Ильковича график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Затем полярографируют анализируемый раствор и по графику находят концентрацию компонента.

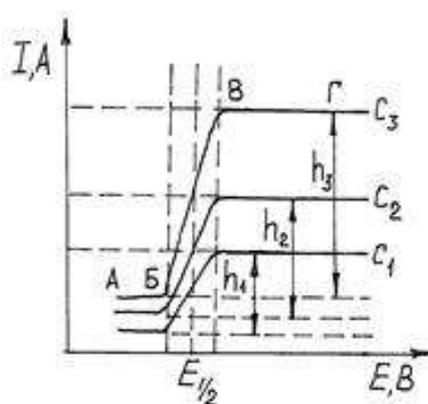


Рис. 27. Типичный вид полярограмм определяемого элемента при концентрациях $C_1 < C_2 < C_3$

Метод стандартных растворов

При выполнении небольших серий анализов находит применение метод сравнения со стандартными растворами. В этом методе в

одних и тех же условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов, измеряют высоты полярограмм и из пропорции, основанной на уравнении Ильковича, рассчитывают неизвестную концентрацию C_x по уравнению

$$C_x = C_{cm} \cdot \frac{h_x}{h_{cm}},$$

где C_{cm} – концентрация стандартного раствора;

h_x и h_{cm} – высота волны анализируемого и стандартного растворов.

Метод добавок

При анализе растворов, качественный состав которых точно неизвестен, обычно применяют метод добавок стандартного раствора. Его сущность состоит в том, что вначале снимают полярограмму анализируемого раствора и на ней определяют величину предельного диффузионного тока I_d :

$$I = kC.$$

После этого к анализируемому раствору добавляют известное количество стандартного раствора, снимают полярограмму этого раствора и на ней определяют величину предельного диффузионного тока $I_{x+ст}$, который равен:

$$I_{x+ст} = k(C_x + C_{ст}).$$

Если разделить эти уравнения друг на друга, получим

$$\frac{I_x}{I_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}},$$

откуда

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

3.2.4. Амперометрическое титрование

Метод более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным. Важным является необходимость окисления или восстановления на электроде хотя бы одного из двух участников реакции или продукта их взаимодействия. Электроактивным может быть титрант или продукт реакции.

В процессе титрования после прибавления отдельных порций реагента измеряют силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. Кривые амперометрического титрования строятся в координатах сила тока – объем титранта и графически находят точку эквивалентности. Кривая состоит из двух участков, пересечение которых соответствует точке эквивалентности (рис. 27).

Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент реакции вступает в электродную реакцию. Поэтому кривые бывают разных видов (рис. 28).

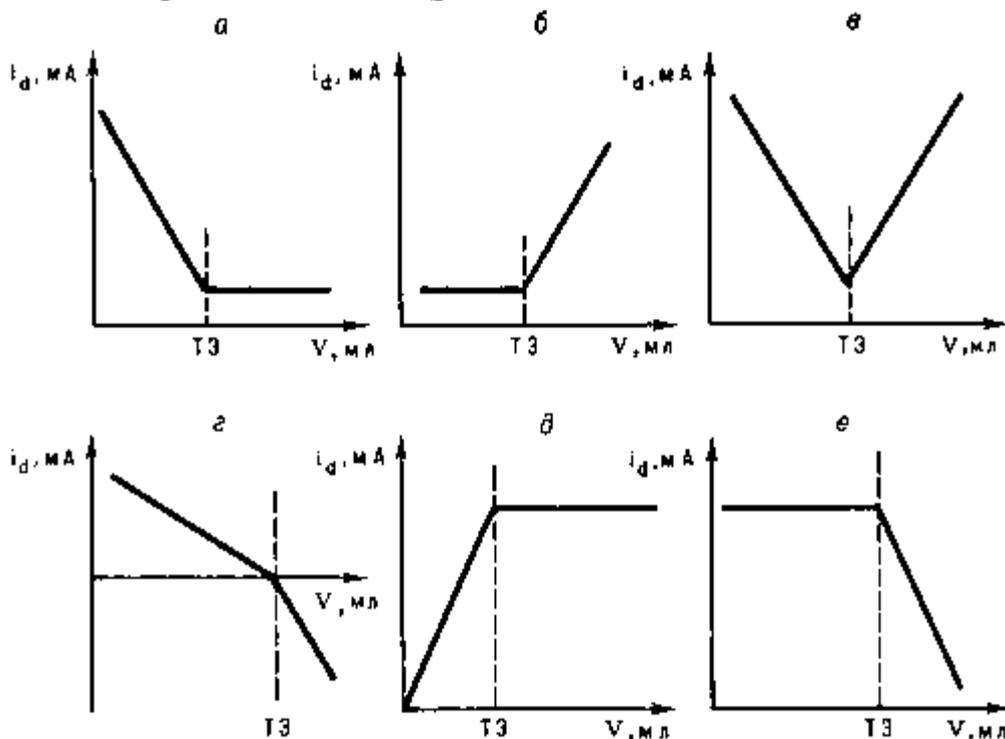


Рис. 28. Кривые амперометрического титрования:

a – электроактивно определяемое вещество; *б* – электроактивен титрант;
в – электроактивны определяемое вещество и титрант; *г* – на электроде одно вещество восстанавливается, а другое – окисляется; *д* – электроактивен продукт реакции; *е* – используется полярографический индикатор

В том случае, когда электрохимически активный компонент в реакции титрования отсутствует, для амперометрического титрования используют полярографические индикаторы. Полярографический (или амперометрический) индикатор представляет собой вещество, способное электрохимически окисляться или восстанавливаться, но оно взаимодействует с титрантом значительно слабее анализируемого вещества. Это приводит к тому, что концентрация полярографического индикатора, а следовательно, и сила диффузионного тока начнут уменьшаться только после точки эквивалентности (рис. 28 е).

Условия выполнения анализа

1. Титрование проводят при постоянном потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора ($E=const$).

2. В раствор добавляют фоновый электролит, природу и концентрацию которого подбирают предварительно.

3. Для регистрации аналитического сигнала необходима система двух электродов – рабочего (индикаторного, поляризуемого) микроэлектрода и электрода сравнения (неполяризуемого).

4. Скорость перемешивания раствора должна быть постоянной.

Схема установки для амперометрического титрования представлена на рис. 29.

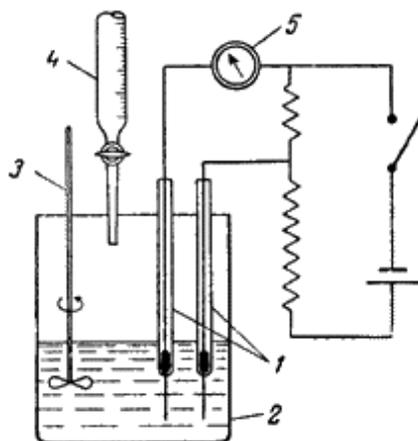


Рис. 29. Схема установки для амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами: 1 – платиновые электроды; 2 – стакан для титрования; 3 – мешалка; 4 – бюретка; 5 – гальванометр

На индикаторный электрод подают такое напряжение, при котором через раствор исследуемого вещества, титранта и продукта их реакции течет предельный диффузионный ток. Так как его величина пропорциональна концентрации электроактивного вещества, то по мере изменения концентрации в ходе титрования меняется и величина предельного диффузионного тока.

Строят график зависимости силы тока от объема израсходованного титранта. Пересечение двух ветвей кривой титрования соответствует конечной точке (рис. 28).

Амперометрическое титрование находит применение в различных отраслях, особенно в химической и фармацевтической промышленности. Амперометрическое титрование более экспрессно, селек-

тивно и чувствительно, чем потенциометрическое. Метод амперометрического титрования предпочтителен при определении низких концентраций (до 10^{-5} моль/дм³). Точность анализа его может составлять 0,1 %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность вольтамперометрических методов анализа?
2. Как рассчитать потенциал полуволны на основании вольтамперной кривой?
3. Почему в вольтамперометрии сила тока достигает предельного значения? От каких факторов зависит величина предельного тока?
4. Что лежит в основе количественного полярографического анализа? Назовите основные способы нахождения концентрации и объясните мотивы выбора того или иного способа.
5. Каковы размерности величин, входящих в уравнение Ильковича? Почему это уравнение применимо и к обратимым, и к необратимым электродным процессам? Какую информацию о деполяризаторе можно получить с его помощью?
6. В чем заключается сущность качественного полярографического анализа?
7. На чем основан количественный полярографический анализ?
8. Какие методы используются для определения концентрации в вольтамперометрии?
9. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования. Какие типы реакции используются в амперометрическом титровании?
10. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования? Изобразите (и объясните) основные виды кривых титрования.
11. Опишите установку для амперометрического титрования.

3.3. Электрогравиметрический метод анализа

В основе метода – процесс электролиза.

Электролизом называется химическое разложение вещества под действием электрического тока.

На катоде (- заряженном электроде) происходит восстановление.

На аноде (+ заряженном электроде) происходит окисление.

Основные законы электролиза установлены Фарадеем

1. Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

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

Законы электролиза

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500},$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

Q – количество электричества, Кл;

M – молярная масса эквивалента вещества, моль/л;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с;

96500 – число Фарадея, равное количеству электричества для выделения 1 моля эквивалента вещества, Кл.

Сущность метода

Анализируемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе его на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Схема установки для проведения электролиза показана на рис. 30.

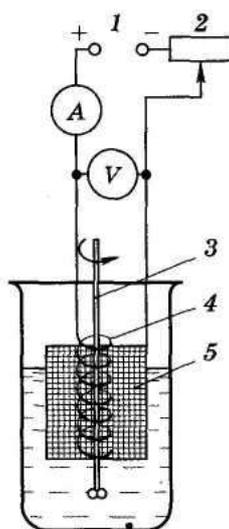


Рис. 30. Схема установки для электрогравиметрических измерений

Для получения постоянного тока обычно используют выпрямитель переменного тока или батарею аккумуляторов 1. Скользящий контакт 2 позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтметром. Сила тока контролируется амперметром. При выделении металлов катод 5 обычно изготавливают из платиновой сетки, анод 4 – из платиновой спирали или пластинки. При выделении оксидов знаки электродов меняются: платиновая сетка становится анодом, а спираль – катодом. Раствор перемешивается механической или магнитной мешалкой 3.

Важнейшими требованиями к форме осаждения являются ее малая растворимость и чистота, т.е. отсутствие загрязнений. Эти требования в электрогравиметрическом методе выполняются идеально, так как большинство металлов и указанные оксиды практически не растворимы в воде, а при электролитическом выделении металлов или оксидов соосаждение почти всегда можно предупредить путем подбора условий электролиза. Полученный осадок металла или оксида удобен для промывания и взвешивания.

Внутренний электролиз

В методе внутреннего электролиза внешнего источника тока не требуется. Здесь используется способность металлов с более положительным электродным потенциалом выделяться в свободном виде из растворов их солей под действием металлов с меньшим значением стандартного потенциала. Пластинка менее благородного металла, являющаяся анодом, соединяется платиновым катодом и, таким образом, выделение анализируемого благородного металла происходит на платине. При небольшом содержании определяемого элемента осаждение металла на платиновом катоде происходит без каких-либо осложнений, но при больших концентрациях наряду с осаждением на катоде может происходить некоторое выделение металла на аноде. Чтобы исключить этот процесс, анод покрывают тонкой коллоидной пленкой или катодное и анодное пространство разделяют пористой перегородкой.

Одним из важных достоинств метода внутреннего электролиза является возможность проведения тонких химических разделений, так как на платиновом катоде выделяются металлы только более благородные, чем металл анода.

3.4. Кулонометрия

Метод основан на определении количества электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции.

Различают:

1. *Прямую кулонометрию* (все вещество подвергается электрохимическому превращению).
2. *Кулонометрическое титрование* (определяемое вещество реагирует с титрантом, который генерируется в ячейке при электролизе специально подобранного раствора).

Однако какой бы вид кулонометрии не использовался, всегда должно выполняться условие: электрохимическому восстановлению или окислению должно подвергаться только анализируемое вещество со 100 % выходом по току.

3.4.1. Прямая кулонометрия

(кулонометрия при постоянном контролируемом потенциале)

Метод прямой кулонометрии основан на непосредственном окислении или восстановлении анализируемого вещества на рабочем электроде, исключая при этом протекание побочных электрохимических реакций.

Прямая кулонометрия может быть выполнена в одном из следующих режимов:

1. При постоянном потенциале рабочего электрода в течение всего времени электролиза – такой режим называют потенциостатическим.

2. При постоянной силе тока в течение всего времени электролиза – режим называют амперостатическим.

В методе прямой кулонометрии в потенциостатическом режиме сила тока в течение всего времени электролиза непрерывно уменьшается, так как происходит уменьшение концентрации анализируемого вещества. Электролиз заканчивают при уменьшении силы тока практически до нуля.

Количество электричества, затраченное на анализ, измеряют либо с помощью кулонометров, либо графически, по построенной диаграмме в координатах: время электролиза – сила тока.

При выполнении кулонометрического анализа в амперостатическом режиме сила тока на протяжении всего времени электролиза

поддерживается постоянной. Количество электричества в этом случае легко рассчитывается по уравнению

$$Q = I \cdot t.$$

Этот режим более экспрессный, чем потенциостатический, но его можно применять лишь в том случае, если есть возможность установить момент, когда электролиз анализируемого вещества полностью завершен.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot M.$$

Методом прямой кулонометрии определяют ионы меди, свинца, висмута, мышьяка, урана и других металлов. Этот метод нашел применение также для анализа органических соединений, в том числе и лекарственных препаратов (аскорбиновой кислоты, новокаина, пикриновой кислоты, оксихинолина и др.).

Метод прямой кулонометрии очень чувствителен. Им можно определить до 10^{-9} г вещества в пробе. Ошибка определений не превышает 0,02 %.

3.4.2. Кулонометрическое титрование (кулонометрия при контролируемой силе тока)

Кулонометрическое титрование основано на электрохимическом получении титранта (электрогенерировании титранта) с последующей реакцией его с анализируемым веществом.

Если титрант электрогенерируется непосредственно в растворе анализируемого вещества, то такое титрование называется кулонометрическим титрованием с внутренней генерацией.

Если титрант получают электрогенерированием в отдельном сосуде, а затем подают его в анализируемый раствор, то такое титрование называют кулонометрическим титрованием с внешней генерацией. Этот вид титрования используется очень редко.

Кулонометрическое титрование всегда проводят в амперостатическом режиме и применяют большие токи для электролиза, что позволяет выполнять кулонометрическое титрование экспрессно. Поэтому используют установки с постоянной силой тока.

Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

Достоинство кулонометрического титрования и преимущество перед обычным титрованием

Рабочий раствор не готовят и не стандартизируют. Титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования. Это позволяет использовать для титрования малоустойчивые и летучие вещества.

Кулонометрически может быть выполнен любой вид титрования: кислотно-основное, осадительное, комплексонометрическое, окислительно-восстановительное.

Метод кулонометрического титрования по точности и чувствительности превосходит другие методы титрования. Он пригоден для титрования очень разбавленных растворов концентрацией до 10^{-6} моль/дм³, а погрешность определений не превышает 0,1–0,05 %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте законы Фарадея. Каковы размерности величин, входящих в формулу объединенных законов Фарадея? Что можно найти, используя эту формулу?
2. В каких единицах измеряют количество электричества?
3. В чем сущность электрогравиметрического метода анализа?
4. Как можно измерить количество электричества: а) в прямой потенциостатической кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?
5. В чем заключается сущность прямой кулонометрии?
6. На чем основано кулонометрическое титрование?
7. В чем заключается преимущество кулонометрического титрования перед обычным титрованием?
8. Назовите основные узлы установок для электрогравиметрического анализа.
9. Что представляет собой метод внутреннего электролиза и каковы возможности этого метода анализа?

Глава 4 МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОЦЕНТРИРОВАНИЯ

4.1. Общая характеристика методов разделения и концентрирования

Методы аналитической химии можно разделить на две большие группы:

1. Методы разделения и концентрирования элементов.
2. Методы определения (собственно обнаружения) компонентов анализируемого объекта.

В зависимости от поставленной задачи существуют:

- 1) собственно разделение;
- 2) концентрирование;
- 3) очистка.

Методы разделения

Идеальный метод анализа предполагает такое изменение, при котором аналитический сигнал дает только определяемый компонент. В действительности проба может содержать вещества, реагирующие точно так же, как и определяемый компонент. Методов, имеющих абсолютную избирательность, очень мало. Поэтому перед определением проводят операцию разделения компонентов.

Классификация процессов разделения

В зависимости от числа фаз существуют три главные группы процессов разделения:

1. Разделения, основанные на равновесии между твердыми и жидкими фазами (осаждение, соосаждение, сорбция, хроматография).
2. Разделения, основанные на равновесии между двумя жидкими фазами (экстракция органическими растворителями, электролиз на ртутном катоде).
3. Разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа.

Следует отметить, что все эти классификации условны и имеют определенные недостатки.

Кроме того, методы разделения классифицируют по природе процессов:

1. Используют разницу в термодинамических характеристиках (параметрах равновесия).

2. Используют разницу в термодинамических параметрах.

Кроме методов разделения большой интерес вызывает и концентрирование веществ.

Концентрирование

Концентрирование – операция, в результате которой увеличивается отношение микро- и макрокомпонентов анализируемого образца.

Целевым продуктом являются микрокомпоненты, а макрокомпоненты (матрица) отбрасываются.

Очистка – процесс аналогичный концентрированию, но в этом случае целевым является макрокомпонент.

Интерес к концентрированию вырос в связи с развитием атомной и электронной промышленности, а также с появлением сверхчистых веществ.

Виды концентрирования

1. Абсолютное и относительное.

Абсолютное – операция, в результате которой микрокомпоненты переводятся из большой массы образца в малую массу концентрата (экстракция, упаривание).

Относительное – операция, в результате которой увеличивается соотношение между микро- и макрокомпонентами. Главная цель – замена матрицы, затрудняющей анализ, например, экстрагируя ее соответствующим растворителем.

2. Индивидуальное и групповое.

Индивидуальное – из образца выделяется один микрокомпонент или последовательно несколько. Используется для одноэлементных методов определения (фотометрия, флуориметрия и др.).

Групповое – за один прием выделяется несколько микрокомпонентов. Используется для многоэлементных методов определения (эмиссионный спектральный, рентгенофлуоресцентный анализ и др.).

3. Отделение матрицы (когда она имеет простой состав) и отделение микрокомпонентов (в случае многоэлементной матрицы).

4. Обогащение (уменьшение той же матрицы или увеличение содержания микрокомпонента) и переход к новой матрице (практически полное удаление матрицы образца, например, упаривание растворителя в присутствии угольного порошка).

Классификация методов разделения и концентрирования

1. По природе процесса разделения:

Химические и физико-химические (экстракция, сорбция, осаждение и соосаждение, окислительно-восстановительная отгонка, пробирная плака, флотация и др.).

Физические (испарение: дистилляция и сублимация), кристаллизационные, фильтрационные, диффузионные и др.).

2. По числу фаз:

Однофазные (компоненты находятся в разных зонах).

Двухфазные. Используют чаще всего.

3. По природе фаз матрицы и концентрата (табл. 8).

Таблица 8

Классификация методов разделения и концентрирования По природе фаз матрицы и концентрата

| Фаза – концентрат | Фаза – матрица | Метод |
|-------------------|----------------|---|
| Жидкость | Жидкость | Экстракция, экстракционная хроматография, электролиз на Hg-катоде |
| Твердое тело | Жидкость | Соосаждение, сорбция, экстракция расплавами |
| Жидкость | Твердое тело | Осаждение и сорбция матрицы, выщелачивание микрокомпонентов |
| Жидкость | Газ | Испарение матрицы |
| Твердое тело | Газ | Испарение матрицы |
| Твердое тело | Твердое тело | Кристаллизационные методы, сублимация матрицы и микроэлементов |

Выбор метода концентрирования и разделения определяется:

1. Конкретной практической задачей, т.е. природой объекта анализа, перечнем микроэлементов, которые нужно определить, требуемыми метрологическими параметрами методики.

2. Происхождением и предысторией объекта анализа (например, когда простой метод разделения уже был использован на стадии из-

готовления объекта, а потому нельзя его повторять), а также взаимным влиянием компонентов (экстракция – соэкстракция, осаждение – соосаждение).

3. Сочетаемостью выбранного метода разделения и концентрирования с последующим определением. Нет смысла сочетать грубый метод определения с высокоточным методом разделения и концентрирования и наоборот.

В результате все методы делятся на:

Комбинированные – основанные на последовательном использовании независимых приемов разделения и определения.

Гибридные – основаны на тесном соединении разделения и определения и их взаимном влиянии.

4. Простотой и доступностью методов.

5. Оснащенностью лаборатории.

6. Специализацией и квалификацией персонала.

7. Необходимостью обеспечения безопасных условий работы.

Достоинства методов разделения и концентрирования

1. Снижение пределов обнаружения. Это позволило сделать современные методы высокочувствительными.

2. Возможность получать представительную пробу.

3. Облегчение градуировки (можно получать единую серию образцов сравнения).

4. Возможность вводить добавки.

5. Анализ радиоактивных, токсичных и дорогостоящих веществ.

Недостатки методов разделения и концентрирования

1. Усложняют и удлиняют анализ.

2. Возрастает вероятность потерь и загрязнений.

3. Иногда уменьшается число определяемых компонентов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность методов разделения? Перечислите известные способы классификации методов разделения.

2. В чем заключается сущность методов концентрирования микроэлементов? Перечислите основные виды концентрирования.

3. По каким критериям классифицируют методы разделения и концентрирования?

4. Чем определяется выбор метода концентрирования и разделения?

5. Чем отличаются гибридные и комбинированные методы аналитической химии?

6. Перечислите основные достоинства и недостатки методов разделения и концентрирования?

4.2. Количественные характеристики методов разделения и концентрирования

Каждый метод имеет свои количественные характеристики. Однако существуют по крайней мере три величины, которые целесообразно использовать при описании любого метода: степень извлечения, коэффициент концентрирования и коэффициент разделения.

1. *Степень извлечения R* – это безразмерная величина, показывающая, какая доля от абсолютного количества микроэлемента сосредоточена в концентрате (чаще выражается в %):

$$R = \frac{g_k}{g_{np}} \cdot 100 \%,$$

где g_k и g_{np} – абсолютные количества микроэлемента в концентрате и пробе.

Зная R , можно вносить поправку на результат анализа. Например, если $R = 0,9$ (90 %), то результат следует исправить, разделив полученное значение на 0,9.

Степень извлечения может зависеть от концентрации микрокомпонента и его состояния. Эту зависимость обычно выясняют на стадии разработки способа концентрирования.

Метод, не обеспечивающий 100 % извлечения, не может считаться хорошим, поэтому всегда надо стремиться к увеличению R .

2. *Коэффициент концентрирования K* (фактор обогащения) – величина, показывающая, во сколько раз изменилось соотношение абсолютных количеств микроэлемента и матрицы в концентрате по отношению к этому же соотношению в исходной пробе:

$$K = \frac{g_k}{Q_k} : \frac{g_{np}}{Q_{np}},$$

где Q_k и Q_{np} – соответственно абсолютные количества макрокомпонентов (матрицы) в концентрате и пробе.

Коэффициент концентрирования учитывают:

- при построении градуировочных графиков зависимости аналитического сигнала от массы или концентрации микрокомпонентов;
- при количественном анализе другими методами (например, методом добавок);
- при высоких степенях концентрирования.

3. *Коэффициент разделения S* (фактор разделения) – величина, обратная коэффициенту концентрирования:

$$S = \frac{Q_k}{g_k} : \frac{Q_{np}}{g_{np}}.$$

Чем меньше S , тем эффективнее разделение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие количественные характеристики используют при описании методов разделения и концентрирования? Приведите примеры.
2. Что такое степень извлечения? В каких единицах она измеряется?
3. В чем заключается физический смысл коэффициента концентрирования и как он влияет на результаты?
4. Что показывает коэффициент разделения?

4.3. Сорбционные методы разделения и концентрирования

Методы основаны на различном поглощении веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами).

Классификация

1. По механизму.
2. По способу осуществления процесса.

Механизмы сорбции

1. Адсорбция – поглощение вещества на поверхности твердого или жидкого тела.

2. Абсорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы.

3. Хемосорбция – поглощение веществ твердыми или жидкими сорбентами с образованием химических соединений.

4. Капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества.

Однако на практике трудно встретить в чистом виде каждый из перечисленных видов сорбции, они обычно сочетаются друг с другом. Так, адсорбции часто предшествует хемосорбция.

Способы осуществления сорбционных процессов

1. Статические – сорбент контактирует с постоянным объемом электролита.

2. Динамические – определенное количество сорбента помещают в колонку и через нее непрерывно пропускают раствор электролита.

Распространенные сорбенты

1. Активные угли.

2. Оксиды и гидроксиды металлов (наиболее часто оксид алюминия, гидроксид титана).

3. Обычная и модифицированная целлюлоза.

4. Синтетические ионообменные смолы.

5. Комплексообразующие (хелатообразующие) органические сорбенты.

Требования, предъявляемые к сорбентам

1. Избирательность.

2. Высокая поглощательная способность.

3. Хорошая регенерируемость.

4. Химическая и механическая устойчивость.

5. Доступность.

Количественные характеристики сорбционных методов

В неорганическом анализе чаще всего проводят сорбцию из жидких сред, в которых наряду с молекулярной адсорбцией могут проходить ионный обмен и комплексообразование.

При адсорбции вещество концентрируется на поверхности раздела фаз под действием молекулярных сил поверхности адсорбента. Сорбционная система включает в себя *сорбент* – вещество с развитой удельной поверхностью, и *сорбат* – вещество, молекулы которого поглощаются.

Для описания различных сорбционных процессов находят применение эмпирическое уравнение Фрейндлиха, связывающее количество сорбированного вещества a и равновесную концентрацию вещества в растворе или газообразной фазе C и учитывающее химическую и геометрическую поверхность сорбента:

$$a = v \cdot C^n,$$

где v и n – константы.

В зависимости от значения n кривые, отвечающие этому уравнению – *изотермы сорбции* (рис. 31.), могут быть выпуклыми (b ; $n < 1$), линейными (a ; $n = 1$) и вогнутыми ($в$; $n > 1$).

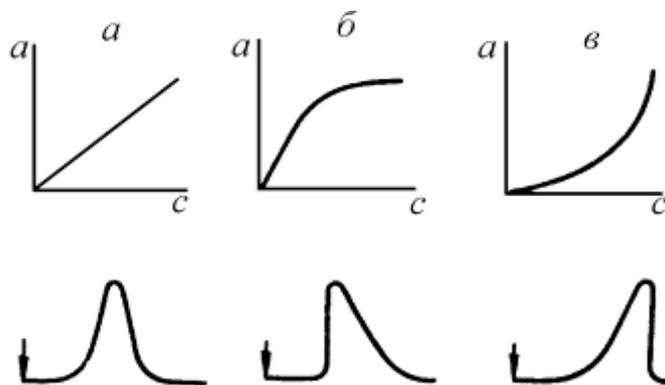


Рис. 31. Типичные изотермы сорбции и соответствующие им кривые распределения

Каждый сорбент характеризуется своей изотермой сорбции, которая является его основной характеристикой.

На практике чаще используют выпуклые изотермы сорбции.

Таким образом, изотерма сорбции представляет собой зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора (или давления газа) при постоянной температуре.

Математически уравнение изотермы адсорбции может быть выражено уравнением Лэнгмюра

$$n = n_{\infty} \cdot \frac{v \cdot C}{1 + v \cdot C},$$

где n – количество адсорбированного вещества при равновесии;

n_{∞} – максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте;

C – концентрация вещества;

v – константа.

При динамическом разделении распределение вещества отражают кривые распределения. В зависимости от типа изотермы сорбции существует три типа кривых распределения, отражающие зависимость количества вещества, введенного в колонку от длины колонки (см. рис. 31):

a – при линейной изотерме происходит симметричное распределение вещества;

b – при выпуклом варианте нижний край зоны становится более резким, а верхний размывается;

v – при вогнутой изотерме верхний край более резкий, а нижний размывается.

К сорбционным методам применимы все количественные характеристики, рассмотренные в разделе 4.2: степень извлечения, коэффициент концентрирования и коэффициент разделения.

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в одной определенной форме в неподвижной фазе ($[C]_{\text{н}}$) и концентрации вещества в той же форме в подвижной фазе ($[C]_{\text{п}}$):

$$K_{\text{распред}} = [C]_{\text{н}}/[C]_{\text{п}}.$$

В динамических процессах определяемое вещество может присутствовать не только в одной форме, поэтому на практике часто используют коэффициент распределения D , который показывает отношение общей концентрации ионов в неподвижной (твердой) фазе ($C_{\text{н}}$) к его аналитической концентрации в подвижной фазе – растворе ($C_{\text{п}}$):

$$D = C_{\text{н}}/C_{\text{п}}.$$

Коэффициент распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, рН, концентрации и ионной силы раствора.

Достоинства сорбционных методов

1. Высокие коэффициенты концентрирования и разделения.
2. Можно использовать большие объемы растворов.
3. Процессом легко управлять, он прост в осуществлении, не требует высоких температур и сложного оборудования.
4. Хорошая избирательность процесса.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основаны сорбционные методы разделения и концентрирования?
2. Приведите классификацию сорбционных методов по механизму сорбции и способу осуществления процесса.
3. Приведите примеры наиболее распространенных сорбентов и перечислите требования, предъявляемые к ним.
4. Перечислите количественные характеристики сорбционных методов.
5. Что представляет собой изотерма сорбции? Какой вид она имеет?
6. Приведите математическое выражение уравнения Фрейндлиха. Какую зависимость оно отражает?
7. Для чего используется уравнение Лэнгмюра? Приведите его математическое выражение.
8. В чем заключаются достоинства сорбционных методов?

4.4. Хроматография

4.4.1. Общие положения и понятия хроматографии

Хроматографический метод – один из наиболее универсальных методов разделения смесей веществ. Он широко используется в различных областях науки и техники. Метод применим для разделения и анализа любых жидких и газообразных смесей веществ, даже очень близких по составу и свойствам.

Хроматографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Создатель метода – русский ученый Михаил Семенович Цвет.

В 1903 г. Цвет сформулировал основы хроматографического метода. В 1906–1910 гг. он детально описал этот метод, дал его теоретическое обоснование, описал аппаратуру и технику исследований, показал его применимость.

Опыт Цвета

Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную мелом, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что говорило о наличии в экстракте нескольких веществ.

Этот метод он назвал хроматографией (хроматос – цвет, греч.), хотя сам указал на возможность разделения бесцветных веществ.

Сущность метода

1. Стеклообразную трубку (колонку) с небольшим отверстием внизу, предварительно закрытым тампоном из ваты, наполняют твердым пористым веществом, не растворимым в применяемом растворителе и способным к адсорбции (рис. 32).

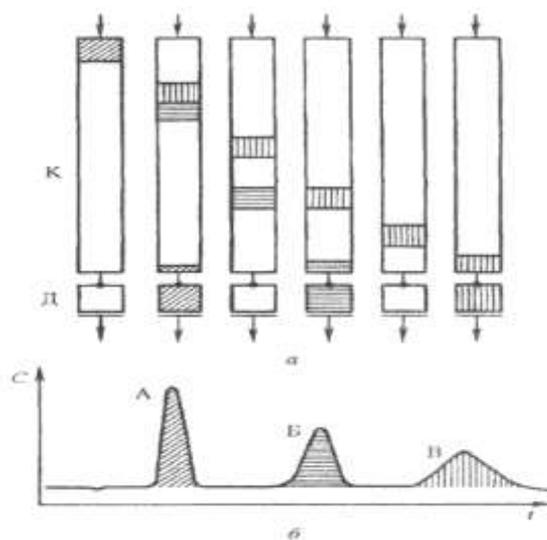


Рис. 32. Колоночный вариант хроматографического метода

2. Через колонку пропускают смесь веществ. Вследствие различной адсорбируемости вещества смеси распределяются по высоте колонки, образуя кольца – зоны веществ. Верхняя зона содержит все компоненты, вторая сверху на один компонент меньше и т.д. Самая нижняя зона содержит в чистом виде наименее адсорбируемый компонент смеси.

3. Если через колонку пропускать чистый растворитель, то под действием растворителя адсорбированные вещества начнут перемещаться сверху вниз с различными скоростями (тем большими, чем меньше их сорбируемость).

4. На определенном этапе при правильно подобранном адсорбенте и растворителе происходит полное разделение веществ. В верхней части колонки сосредотачиваются наиболее, а в нижней – наименее сорбируемые вещества.

Порядок поглощения данных веществ из данного растворителя данным адсорбентом является постоянным.

Достоинства метода

1. Универсальность.
2. Высокая эффективность.
3. Простота выполнения.
4. Несложное оборудование.
5. Отсутствие химических изменений в разделяемых веществах.
6. Высокая чувствительность.

Применение метода

1. Для концентрирования веществ.
2. Для определения чистоты веществ.
3. Для очистки.
4. Для идентификации соединений.
5. Для изучения состава и строения веществ.
6. Главным образом – для разделения сложных смесей органических и неорганических веществ.

Классификация хроматографических методов

По агрегатному состоянию применяемых фаз

1. Газовая:
– газо-жидкостная;

- газо-твердая.
- 2. Жидкостная:
 - жидкость – жидкостная;
 - жидкость – твердая;
 - жидкость – гелевая.

По применяемой технике

1. Колоночная (разделение веществ проводится в специальных колонках).
2. Плоскостная:
 - бумажная (разделение проводится на специальной бумаге);
 - тонкослойная (разделение проводится в тонком объеме сорбента).

По механизмам разделения

1. Адсорбционная – разделение основано на различной адсорбируемости разделяемых веществ твердым сорбентом.
2. Распределительная – на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной и подвижной фазах жидких фаз или на различии в растворимости веществ в неподвижной фаза (газовая хроматография).
3. Ионообменная – на различии в способности веществ к ионному обмену.
4. Проникающая – на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ.
5. Осадочная – на образовании различных по растворимости осадков.

4.4.2. Хроматограммы и основные принципы хроматографического разделения

Любому виду хроматографии присуща следующая методика:

1. Подготовка аппаратуры и реактивов.
2. Получение хроматограммы.
3. Анализ хроматограммы.

Хроматограмма представляет собой зависимость аналитического сигнала от времени или объема раствора, прошедшего через колонку.

Существуют три основных способа получения хроматограмм.

1. *Фронтальная хроматография*. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь разделяемых веществ.

Раствор, вытекающий из хроматографической колонки, называется эффлюентом.

Вследствие различной сорбции веществ сначала из колонки будет вытекать растворитель, а затем наступает насыщение сорбента наименее сорбируемым веществом, и это вещество появляется в эффлюенте. Когда сорбент насытится вторым веществом, и это вещество появляется в эффлюенте, эффлюент содержит оба этих вещества. На третьем этапе эффлюент будет содержать три вещества и т.д. Таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет.

При фронтальной хроматографии можно отделить и получить в чистом виде лишь одно наименее сорбируемое вещество. Метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

2. *Элюентная (проявительная) хроматография*. Хроматографическую колонку промывают элюентом – раствором вещества или растворителем, обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей разделяемые компоненты, растворимые в элюенте. Объем раствора должен быть мал, чтобы разделяемые вещества сосредоточились в верхней части колонки. После этого через колонку непрерывно пропускают элюент (производят элюирование). Элюирующая способность элюента различна в отношении компонентов смеси, и под действием элюента перемещение разделяемых веществ происходит с различными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. Наименее сорбируемые вещества движутся быстрее и распределяются в нижней части колонки, наиболее сорбируемые – медленнее и располагаются в верхней части колонки.

На определенном этапе происходит полное разделение веществ на отдельные зоны, разделенные участками чистого сорбента. В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент, наименее сорбируемый, далее – чистый растворитель, а затем компонент, более сорбируемый.

Элюентный метод дает возможность полностью разделять сложные смеси, поэтому он более эффективен и наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

3. *Вытеснительная хроматография.* В этом методе анализируемую смесь компонентов вводят в колонку и промывают раствором вещества (вытеснителем), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. По мере продвижения по колонке вытеснитель сначала вытесняет более сорбируемый компонент смеси, который в свою очередь начинает вытеснять менее сорбируемый компонент, тот в свою очередь вытесняет еще менее сорбируемый и т.д. В результате анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя, и разделяемые вещества располагаются последовательно друг другом.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается, в отличие от элюентного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является возможное наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

В жидкостной хроматографии подвижной фазой всегда является жидкость, а неподвижной фазой может быть жидкой, твердой или представлять собой гель. Обычно подвижная фаза проходит через колонку с неподвижной фазой только под действием силы тяжести, и процесс разделения занимает продолжительное время. Поэтому сконструированы приборы – жидкостные хроматографы, в которых используют колонки малого диаметра, а жидкость поступает под давлением. Этот метод называют высокоэффективная (высокоскоростная) жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая получила широкое применение и может конкурировать только с газовой хроматографией.

Основные принципы хроматографического разделения.

Колоночная хроматография

Рассмотрим внешнюю хроматограмму двух веществ (рис. 33). По оси X откладывается время хроматографирования или объем эфлюента, по оси Y – аналитический сигнал.

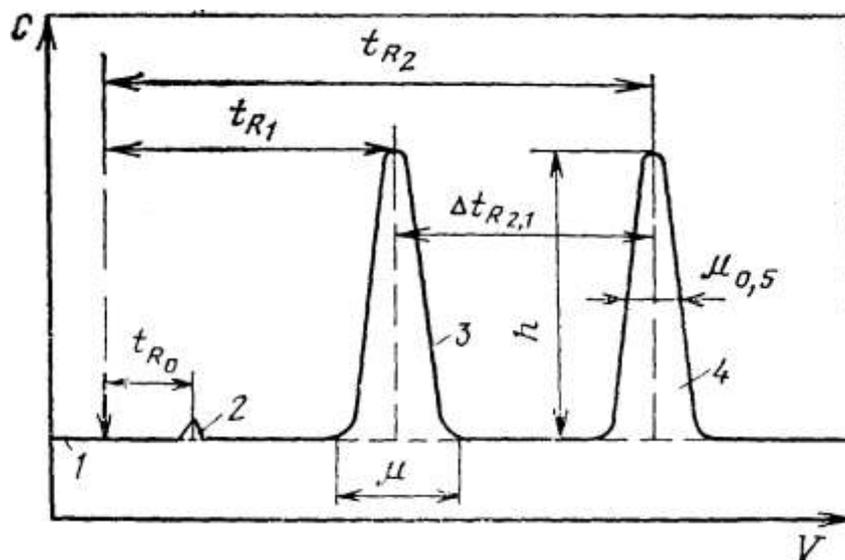


Рис. 33. Дифференциальная хроматограмма:

1 – нулевая линия; 2 – пик несорбирующегося компонента; 3, 4 – пики определяемых компонентов; t_R – время удерживания; h – высота пика; μ – ширина пика

1. *Высота выходной кривой (пика) h* – это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия – часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой подвижной фазы.

2. *Ширина пика μ* – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты $\mu_{0,5}$.

3. Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется *временем удерживания t_R* . *Время удерживания t_R* – это время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента выхода максимума пика вещества, т.е. это время пребывания вещества в подвижной и неподвижной фазе. Это очень важная величина, так как если условия разделения (скорость потока подвижной фазы, давление, температура, состав подвижной и неподвижной фаз) постоянны, то время удерживания строго воспроизводимо и является характеристикой вещества, поэтому может быть использовано для идентификации веществ.

4. *Удерживающий объем V_R* является такой же важной характеристикой:

$$V_R = F \cdot t_R,$$

где F – объемная скорость потока.

Символами t_{R0} и V_{R0} обозначают время и объем удерживания несорбирующегося компонента.

5. Разделение двух соседних пиков характеризуется *разрешением*. Разрешение пиков зависит от их остроты (ширина полос) и от расстояния между максимумами (разделение полос). Острота пиков зависит от эффективности колонки, а расстояние между максимумами определяется ее селективностью.

Под эффективностью колонки понимают получение узких пиков, т.е. ограничение размывания (расширения) полос. В эффективной колонке размывание полос небольшое и пики получаются узкими.

Расстояние между максимумами пиков определяется селективностью колонки, т. е. селективностью сорбента и различиями в термодинамических свойствах хроматографируемых веществ по отношению к хроматографической системе. Селективность колонки зависит от констант и коэффициентов распределения компонентов смеси и коэффициентов емкости колонки. При малых значениях коэффициентов компоненты слабо удерживаются колонкой, и наблюдается плохое разделение. При больших значениях коэффициентов – разделение увеличивается, но растет и время разделения.

4.4.3. Хроматографический метод анализа

Колоночная хроматография

Качественный анализ проводят:

1. *Хроматографическими методами* по параметрам удерживания (времени удерживания и удерживаемому объему). Для этого сравнивают эти характеристики в тех же условиях с такими же характеристиками стандартных или известных веществ.

2. *Нехроматографическими методами*. Идентифицируют компоненты или вещества, используя ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопию и другие методы анализа.

Количественный анализ проводят, измеряя *высоту или площадь пика*, так как эти параметры пропорциональны концентрации вещества или его количеству в хроматографической зоне. Высота пика используется только тогда, когда время удерживания малое (пик острый) и форма пика не искажена (высота пика изменяется линейно). Поэтому площадь пика используется чаще.

Для расчета хроматограмм используют несколько методов:

- 1) нормировки (метод внутренней нормализации);
- 2) внешнего стандарта (градуировочного графика);
- 3) внутреннего стандарта.

*Метод нормировки
(метод внутренней нормализации)*

1. Регистрируют пики для каждого компонента (например, x, y, z).
2. Доля площади каждого пика соответствует доле компонента в пробе, например, для компонента x:

$$w_x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} \cdot 100 \%,$$

где S – площади пиков соответствующих компонентов.

Если известен поправочный коэффициент k , определяемый чувствительностью детектора хроматографа к компоненту, то расчет проводят по формуле

$$w_x, \% = \frac{S_x k_x}{S_x k_x + S_y k_y + S_z k_z} \cdot 100 \%.$$

*Метод внешнего стандарта
(метод градуировочного графика)*

1. Готовят стандартные растворы для определяемых компонентов.
2. Получают хроматограммы.
3. Рассчитывают площадь пика (измеряют высоту пика) для каждого раствора.
4. Строят график зависимости площади пика (высоты) от концентрации компонента.
5. Получают хроматограмму определяемого компонента, рассчитывают площадь пика (высоту) и по графику определяют его содержание в пробе.

Метод внутреннего стандарта

1. В анализируемую смесь вводят определенное количество стандартного вещества (внутреннего стандарта).

2. Расчеты проводят по формуле

$$w_i = \frac{S_i \cdot k_i}{S_{cm} \cdot k_{cm}} \cdot R \cdot 100 \%,$$

где S_{cm} – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта;

k_{cm} – его поправочный коэффициент;

R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Графический вариант. Составляют смеси точного состава внутреннего стандарта с каждым из компонентов. При этом используют различные соотношения внутреннего стандарта и компонентов. Строят график зависимости площади пиков S от процентного содержания компонентов. По графику определяют содержание компонента.

Осадочная хроматография

Качественный анализ

Если зоны хроматограммы окрашены, то по их числу, окраске и расположению судят о качественном составе анализируемой смеси. Если хроматограмма бесцветна, то используют раствор проявителя, образующего окрашенные соединения с разделяемыми ионами.

Количественный анализ

Используют зависимость высоты зоны хроматограммы от концентрации вещества.

Бумажная распределительная хроматография

Для разделения компонентов используют специальную бумагу, на которую наносят анализируемый раствор. Затем бумагу помещают в герметичную камеру и один ее конец погружают в растворитель, который является подвижной фазой. Под действием капиллярных сил растворитель движется по бумаге, растворяя и увлекая за собой компоненты образца. До начала движения образец должен полностью

раствориться, поэтому скорость растворения компонентов в подвижной фазе является одним из факторов, определяющих эффективность разделения. После того, как растворитель пройдет определенное расстояние, лист вынимают и сушат. Затем образовавшиеся пятна, которые могут быть как видимые, так и невидимые, обнаруживают и отмечают. Если хроматографические зоны бесцветны, то бумагу подсушивают и опрыскивают проявителем.

Качественный анализ проводят по характерной окраске зон.

Количественный анализ – сравнением интенсивности окраски и величины зоны со стандартными растворами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность хроматографического метода анализа? Вспомните историю открытия этого метода.
2. Каковы достоинства и недостатки хроматографии?
3. Назовите области использования хроматографических методов.
4. Как классифицируют хроматографические методы по агрегатному состоянию применяемых фаз, механизму разделения и применяемой технике?
5. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
6. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
7. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? площадь пика?
8. На чем основан качественный анализ в различных вариантах хроматографического разделения? Приведите примеры.
9. Как осуществляют количественный хроматографический анализ? В чем сущность методов нормализации (нормировки), внутреннего и внешнего стандарта?
10. Как осуществляется качественный и количественный анализ в осадочной и бумажной распределительной хроматографии?

4.5. Экстракция как метод разделения и концентрирования

Экстракция – наиболее распространенный метод разделения и концентрирования.

Экстракция – это метод разделения, выделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися фазами (в основном жидкими), т.е. это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Наибольшее распространение имеют системы, в которых одной фазой является вода, второй – органический растворитель.

Экстракция – процесс сложный, он базируется на химии растворов, комплексных соединений и др.

Через границу раздела фаз проходят не ионы, а нейтральные молекулы. Поэтому вещество должно:

- 1) сольватироваться (взаимодействовать с растворителем);
- 2) обладать лиофобными свойствами (не должно содержать лиофильных групп);
- 3) иметь большие размеры;
- 4) быть устойчивым в водной фазе.

Основные понятия

1. Экстрагент – смесь из органического реагента и растворителя.

2. Органический реагент – вещество, которое непосредственно экстрагирует компонент.

3. Экстракт – органическая фаза, содержащая органический реагент и выделяемый компонент.

4. Экстрагирующееся соединение – вещество, которое переходит в органическую фазу.

5. Реэкстракция – процесс, противоположный экстракции (извлечение вещества из экстракта в водную фазу).

Количественные характеристики процесса экстракции

Экстракция – гетерогенный процесс, поэтому подчиняется правилу фаз Гиббса:

$$N + F = K + 2,$$

где N – число фаз;

F – число степеней свободы;

K – число компонентов.

В основе количественного описания процесса экстракции – закон действия масс. Первым количественно описал экстракцию Нернст. При экстракции наблюдается химическое равновесие



Закон распределения Нернста

В условиях равновесия отношение концентраций (активностей) распределяющегося вещества в обеих фазах является величиной постоянной, не зависящей от общей концентрации (активности) вещества.

$$K^{p,t} = \frac{a^o}{a^g}.$$

где $K^{p,t}$ – термодинамическая константа распределения;

$K^{p,t}$ – это идеальный и редко встречающийся случай.

Многочисленные процессы, протекающие в обеих фазах (диссоциация, ассоциация, сольватация, гидролиз и др.), усложняют равновесие и влияют на активность или реальную концентрацию, поэтому чаще используется концентрационная (реальная) константа распределения K_D , которая не связана с отношением активностей и формами существования компонентов в растворе:

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_g},$$

или коэффициент распределения, показывающий отношение общей концентрации вещества в органической фазе C_{A_o} к общей его концентрации в водной фазе C_{A_g} :

$$D = \frac{C_{A_o}}{C_{A_g}}.$$

Чем больше эти величины, тем эффективнее экстракция.

Для фактора разделения (коэффициента разделения) двух веществ (А и В) S используют формулу

$$S = \frac{D_A}{D_B}.$$

Степень извлечения R (процент экстракции) связана с коэффициентом распределения

$$R = \frac{100D}{D + \frac{V_e}{V_o}},$$

где V_e и V_o – равновесные объемы водной и органической фаз.
Если $V_e = V_o$, то

$$R = \frac{100D}{D + 1}.$$

Классификация экстракционных методов

По технике выполнения

1. Периодическая экстракция (однократная, двухкратная). Используется, когда коэффициенты распределения велики.

Проводится в делительных воронках, когда экстрагент тяжелее воды (находится на дне воронки) или, наоборот, экстрагент легче воды (находится на поверхности).

2. Непрерывная экстракция. Используется при небольших значениях коэффициентов распределения.

Если растворитель (экстрагент) легче воды, тогда он первым вносится на дно сосуда, а затем, поднимаясь, экстрагирует вещества. Если растворитель тяжелее воды, то он капает из воронки через воду и собирается на дне сосуда.

3. Способ фракционирования. В этом случае прибор для экстракции состоит из ряда сосудов.

4. Колоночная экстракция (хроматографическая). Неподвижная фаза наносится на инертный носитель, через нее пропускается подвижная фаза.

По характеристике экстрагента

1. Кислые экстрагенты.
2. Основные экстрагенты.
3. Нейтральные экстрагенты (кетоны, спирты, эфиры).

По природе экстрагирующегося вещества

1. Координационно несольватированные нейтральные соединения с ковалентными связями (координационно насыщенные простые соединения), например, AsI_3 , HgCl_2 , OsO_4 , SbI_3 и др.

2. Хелаты (внутрикомплексные соединения), образуемые ионами металлов с реагентами, которые содержат по крайней мере два атома (O, N, S и др.), способных одновременно координироваться с металлом. Это самый распространенный класс экстрагирующихся соединений.

3. Координационно несольватированные соли (координационно насыщенные соединения). Это комплексные катионы, извлекаемые в присутствии подходящих противоионов. Сюда же относятся и ионные ассоциаты. Например, FeL_3 , где L – 1,10-фенентролин, противоион – перхлорат.

4. Минеральные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и др.), извлекаемые полярными растворителями с высокой основностью (спирты, эфиры, кетоны и др.).

5. Комплексные металлокислоты общей формулы $\text{H}_{p-q}\text{MX}_p$, где (p-q) обычно равно 1 или 2, например, HFeCl_4 или H_2CdI_4 . Эти соединения хорошо экстрагируются активными растворителями, способными к протонизации в кислой среде.

6. Координационно сольватированные нейтральные соединения. Во внутреннюю координационную сферу атома металла входят как неорганические анионы, содержащиеся в водной фазе, так и молекулы экстрагента. Эти соединения извлекаются высокоактивными растворителями, способными к координации с металлом.

Характеристика растворителей

При выборе растворителя необходимо учитывать его свойства, которые обеспечивают взаимодействие растворителя с растворенным веществом.

1. Растворитель и растворенное вещество должны быть близки по свойствам.

2. Необходимо учитывать ϵ – диэлектрическую проницаемость (процессы диссоциации и ионизации). Если ϵ растворителя больше 40, то вещество находится в виде ионов.

3. Очень важным является сольватация. Сольватация – процесс неизбирательный. Сольватация бывает конечной, когда молекулы сольвата занимают строго определенные места (например, гидраты),

и вторичная, когда имеется вторичный слой растворителя с неопределенным количеством сольватных молекул.

4. Ориентационное взаимодействие между молекулами растворителя также оказывает влияние на экстракцию.

5. Необходимо учитывать возможное образование водородных связей.

На практике к растворителям предъявляются следующие требования:

1. Растворитель не должен смешиваться с водой.

2. Плотность растворителя должна существенно отличаться от плотности воды.

3. При повторных экстракциях предпочитают растворители тяжелее воды.

4. Температура кипения растворителя должна быть оптимальной. Например, испарение мешает работе, так как изменяется соотношение объемов фаз.

5. Растворитель не должен образовывать эмульсии.

6. Растворитель не должен разлагаться.

Достоинства экстракции

1. Метод пригоден для абсолютного и относительного концентрирования.

2. Используется для группового и индивидуального выделения элементов при анализе природных и промышленных объектов.

3. Универсальность по отношению к природе объектов и их концентраций.

4. Совмещаемость высокой эффективности концентрирования с разнообразными методами определения.

Сочетание экстракции с методами определения

1. Экстракционно-фотометрические методы. Производят измерение оптической плотности экстракта. Главное достоинство – увеличение селективности.

2. Экстракционно-люминесцентные методы. Измеряют люминесценцию экстракта, растворитель при этом не должен люминесцировать. Главное достоинство – увеличение чувствительности и селективности.

3. Экстракция и атомно-абсорбционные методы. Увеличивается чувствительность в пламенном варианте и избирательность удаления матрицы.

4. Экстракция и атомно-эмиссионный спектральный анализ (эмиссионная фотометрия пламени). Упрощается градуировка за счет устранения матрицы, увеличивается чувствительность, снижается погрешность. Но при этом часто снижается число определяемых элементов.

5. Экстракция и вольтамперометрия. Производится полярографирование экстрактов после введения элемента и растворителя. Можно определять гидролизующиеся элементы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность метода экстракции? Запишите уравнение, которому подчиняется распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

2. Дайте определение понятий: коэффициент распределения, константа распределения, константа экстракции, степень (фактор) извлечения, коэффициент разделения, фактор обогащения.

3. Какие принципы лежат в основе классификации экстракционных методов разделения и концентрирования?

4. Какие требования предъявляются к растворителям, используемым при экстракции?

5. В чем заключаются достоинства экстракционного метода? Почему экстракция чаще других методов используется для разделения и концентрирования?

6. Как сочетается экстракция с известными методами определения?

10. Укажите среду раствора NaCl:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

11. Укажите среду раствора Na₂SO₄:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

12. Укажите среду раствора Na₂CO₃:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

13. Укажите среду раствора K₂CO₃:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

14. Укажите среду раствора CH₃COONa:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

15. Укажите среду раствора FeCl₃:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

16. Укажите среду раствора BaCl₂:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

17. Укажите среду раствора Na₂S:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

18. Укажите среду раствора KCl:
1) кислая; 2) щелочная; 3) нейтральная.

19. Масса NaCl, необходимая для приготовления 100 г 6% раствора, составляет:

- | | |
|------------|-----------|
| 1) 60 г; | 2) 6 г; |
| 3) 58,5 г; | 4) 0,6 г. |

20. Масса NaCl, необходимая для приготовления 200 г 5% раствора, составляет:

- | | |
|----------|------------|
| 1) 5 г; | 2) 10 г; |
| 3) 50 г; | 4) 11,7 г. |

21. Масса NaCl, необходимая для приготовления 100 г 9% раствора, составляет:

- | | |
|------------|------------|
| 1) 9 г; | 2) 0,9 г; |
| 3) 58,5 г; | 4) 11,7 г. |

22. Масса NaCl, необходимая для приготовления 100 мл 0,1М раствора, составляет:

- | | |
|------------|-------------|
| 1) 1 г; | 2) 0,585 г; |
| 3) 5,85 г; | 4) 0,1 г. |

23. Масса NaCl, необходимая для приготовления 500 мл 1М раствора, составляет:

- | | |
|-------------|------------|
| 1) 58,5 г; | 2) 5,85 г; |
| 3) 29,25 г; | 4) 5 г. |

24. Масса HCl, необходимая для приготовления 500 мл 1М раствора, составляет:

- | | |
|------------|-------------|
| 1) 36,5 г; | 2) 3,65 г; |
| 3) 0,5 г; | 4) 18,25 г. |

25. Масса H₂SO₄, необходимая для приготовления 500 мл 1М раствора, составляет:

- | | |
|----------|----------|
| 1) 98 г; | 2) 49 г; |
| 3) 50 г; | 4) 5 г. |

26. Масса H₂SO₄, необходимая для приготовления 1 л 1N раствора, составляет:

- | | |
|----------|----------|
| 1) 98 г; | 2) 49 г; |
| 3) 1 г; | 4) 10 г. |

27. Масса HCl, необходимая для приготовления 100 мл 0,1М раствора, составляет:

- | | |
|-------------|------------|
| 1) 36,5 г; | 2) 3,65 г; |
| 3) 0,365 г; | 4) 0,1 г. |

28. При 25 °С $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Растворимость AgCl (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $1,8 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,33 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $0,9 \cdot 10^{-5}$; | 4) $1,8 \cdot 10^{-5}$. |

29. При 25 °С $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Растворимость BaSO₄ (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $1,1 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,05 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $0,9 \cdot 10^{-5}$; | 4) $1,8 \cdot 10^{-5}$. |

30. При 25 °С $PR_{BaCO_3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$. Растворимость $BaCO_3$ (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $4,0 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,05 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $2,0 \cdot 10^{-5}$; | 4) $4,0 \cdot 10^{-5}$. |

31. При 25 °С $PR_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$. Растворимость AgI (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1) $8,3 \cdot 10^{-17}$; | 2) $9,1 \cdot 10^{-8}$; |
| 3) $9,1 \cdot 10^{-9}$; | 4) $8,3 \cdot 10^{-5}$. |

32. При 25 °С $PR_{BaCrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Растворимость $BaCrO_4$ (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $1,2 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,1 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $6,0 \cdot 10^{-5}$; | 4) $0,6 \cdot 10^{-10}$. |

33. При 25 °С растворимость $BaCrO_4$ (моль/л) равна $1,1 \cdot 10^{-5}$. PR_{BaCrO_4} равно:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $1,2 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,1 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $6,0 \cdot 10^{-5}$; | 4) $0,6 \cdot 10^{-10}$. |

34. При 25 °С растворимость $BaCO_3$ (моль/л) равна $2,0 \cdot 10^{-5}$. PR_{BaCO_3} равно:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $4,0 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,05 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $2,0 \cdot 10^{-5}$; | 4) $4,0 \cdot 10^{-5}$. |

35. При 25 °С $PR_{CaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Растворимость $CaSO_4$ (моль/л) равна:

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1) $5 \cdot 10^{-10}$; | 2) $1,25 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $0,5 \cdot 10^{-5}$; | 4) $5 \cdot 10^{-3}$. |

36. При 25 °С $PR_{FeCO_3} = 3,5 \cdot 10^{-11}$. Растворимость $FeCO_3$ (моль/л) равна:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) $3,5 \cdot 10^{-11}$; | 2) $1,25 \cdot 10^{-5}$; |
| 3) $6 \cdot 10^{-6}$; | 4) $3,5 \cdot 10^{-6}$. |

37. Для качественного обнаружения ионов NH_4^+ в растворе используют:

- | | |
|---------------------|-----------------------------------|
| 1) оксалат аммония; | 2) реактив Несслера; |
| 3) хромат калия; | 4) гексагидроксостибиат(V) калия. |

38. Для качественного обнаружения ионов Na^+ в растворе используют:

- 1) оксалат аммония;
- 2) реактив Несслера;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

39. Для качественного обнаружения ионов Ba^{2+} в растворе используют:

- 1) оксалат аммония;
- 2) реактив Несслера;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

40. Для качественного обнаружения ионов K^+ в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) гексанитрокобальтат(III) натрия;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

41. Для качественного обнаружения ионов Cl^- в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) хромат калия;
- 4) нитрат серебра.

42. Для качественного обнаружения ионов SO_4^{2-} в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) хромат калия;
- 4) нитрат серебра.

43. Для качественного обнаружения ионов NO_3^- в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) дифениламин;
- 4) нитрат серебра.

44. Молибденовая жидкость при нагревании образует желтый кристаллический осадок с ионами:

- 1) SO_4^{2-} ;
- 2) NO_3^- ;
- 3) PO_4^{3-} ;
- 4) Cl^- .

45. Крахмал является индикатором для обнаружения ионов:

- 1) SO_4^{2-} ;
- 2) NO_3^- ;
- 3) I^- ;
- 4) Cl^- .

46. Какую кислоту нельзя использовать в качестве первичного стандарта для установления титра растворов оснований?

- 1) Бензойную.
- 2) Соляную.
- 3) Янтарную.
- 4) Щавелевую.

47. Можно ли использовать NaOH в качестве первичного стандарта?

- 1) Можно использовать перекристаллизованный препарат.
- 2) Нельзя, так как NaOH поглощает CO₂.
- 3) Можно, если взвешивать в закрытом бюксе.
- 4) Можно использовать продажный препарат.

48. Сколько из перечисленных веществ (щавелевая кислота, янтарная кислота, бензойная кислота, соляная кислота) можно использовать в качестве первичного стандарта для установки титра рабочих растворов оснований?

- 1) Четыре.
- 2) Три.
- 3) Два.
- 4) Одно.

49. Какое из веществ используют в качестве первичного стандарта для установки титра рабочих растворов оснований?

- 1) Щавелевую кислоту.
- 2) Соляную кислоту.
- 3) Уксусную кислоту.
- 4) Тетраборат натрия.

50. Какое из веществ используют в качестве первичного стандарта для установки титра рабочих растворов кислот?

- 1) Тетраборат натрия.
- 2) Хромат натрия.
- 3) Щавелевую кислоту.
- 4) Гидроксид натрия.

51. Чем можно титровать водный раствор тетрабората натрия?

- 1) Раствором NaOH.
- 2) Раствором HCl.
- 3) Раствором CH₃COOH.
- 4) Раствором H₂C₂O₄.

52. При определении концентрации NaOH в растворе в качестве рабочего используют раствор:

- 1) CH₃COOH;
- 2) HCl;
- 3) Na₂B₄O₇;
- 4) CH₃COONa.

53. При определении концентрации HCl в растворе рабочим является раствор:

- 1) CH₃COONa;
- 2) CH₃COOH;
- 3) H₂C₂O₄;
- 4) NaOH.

64. Метод анализа, основанный на способности вещества поглощать излучение определенной длины волны, называется:

- 1) радиометрическим;
- 2) фотоэмиссионным;
- 3) спектрофотометрическим;
- 4) потенциометрическим.

65. Метод анализа, основанный на поглощении (адсорбции) электромагнитного излучения атомами в свободном состоянии, называется:

- 1) спектрофотометрическим;
- 2) эмиссионным;
- 3) атомно-абсорбционным;
- 4) хроматографическим.

66. Метод анализа, основанный на измерении количества электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции, называется:

- 1) кондуктометрия;
- 2) потенциометрия;
- 3) кулонометрия;
- 4) полярография.

67. Метод анализа, основанный на различной способности веществ адсорбироваться, называется...

- 1) хроматография;
- 2) полярография;
- 3) фотометрия;
- 4) люминесценция.

68. Метод анализа, основанный на образовании радионуклидов в результате протекания ядерных реакций, называется:

- 1) спектрофотометрическим;
- 2) фотоэмиссионным;
- 3) радиоактивационным;
- 4) хроматографическим.

69. Метод анализа, основанный на зависимости электродного потенциала от концентрации (активности) потенциалоопределяющего компонента в растворе, называется:

- 1) полярография;
- 2) потенциометрия;
- 3) кондуктометрия;
- 4) люминесценция.

70. Метод анализа, основанный на изучении зависимости силы тока от напряжения, называется:

- 1) вольтамперометрия;
- 2) потенциометрия;
- 3) фотометрия;
- 4) кулонометрия.

71. Метод анализа, основанный на способности веществ излучать свет под воздействием различных возбуждающих факторов, называется:

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1) спектрофотометрия; | 2) полярография; |
| 2) вольтамперометрия; | 4) люминесценция. |

72. Метод анализа, основанный на испускании электромагнитного излучения атомами в свободном состоянии, называется:

- | | |
|------------------------------------|------------------|
| 1) спектрофотометрия; | 2) полярография; |
| 3) эмиссионная фотометрия пламени; | 4) кулонометрия. |

73. В кондуктометрическом методе измеряют:

- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1) оптическую плотность; | 2) силу тока; |
| 3) электродный потенциал; | 4) электропроводность. |

74. В люминесцентном методе измеряют:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1) электродный потенциал; | 2) электропроводность; |
| 3) интенсивность излучения; | 4) силу тока. |

75. В спектрофотометрии измеряют:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1) оптическую плотность; | 2) электропроводность; |
| 3) интенсивность излучения; | 4) силу тока. |

76. В потенциометрии измеряют:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1) электропроводность; | 2) электродный потенциал; |
| 3) количество электричества; | 4) коэффициент преломления. |

77. В кулонометрии измеряют:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1) электропроводность; | 2) электродный потенциал; |
| 3) количество электричества; | 4) силу тока. |

78. В амперометрии измеряют:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1) электропроводность; | 2) электродный потенциал; |
| 3) количество электричества; | 4) силу тока. |

79. В рефрактометрии измеряют:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1) электропроводность; | 2) электродный потенциал; |
| 3) количество электричества; | 4) коэффициент преломления. |

80. В хроматографии измеряют:
1) площадь или высоту пика; 2) оптическую плотность;
3) потенциал полуволны; 4) радиоактивность.

81. В нефелометрии измеряют:
1) рассеяние света твердыми частицами (суспензиями);
2) поглощение излучения атомами в свободном состоянии;
3) испускание света возбужденными атомами;
4) поглощение света твердыми частицами (суспензиями).

82. Перевод вещества в атомарное состояние чаще всего осуществляется с использованием:

- 1) высокого давления; 2) ультразвука;
3) высокого напряжения; 4) пламени.

83. Устройство для непрерывной регистрации сигнала называется:

- 1) детектор; 2) монохроматор;
3) излучатель; 4) атомизатор.

84. Закон Бугера-Ламберта-Бера отражает зависимость:

- 1) оптической плотности от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя;
2) силы предельного диффузионного тока от приложенного напряжения;
3) площади пика от концентрации компонента;
4) потенциала электрода от концентрации (активности) потенциалопределяющих ионов в растворе.

85. В методе экстракции в качестве экстрагентов чаще других используются:

- 1) органические вещества; 2) твердые сорбенты;
3) неорганические вещества; 4) ионообменные смолы.

86. Какое из приведенных уравнений является математическим выражением закона Бугера – Ламберта – Бера?

1) $\lg \frac{I_t}{I_o} = 10^{-\varepsilon cl}$.

2) $\frac{I_t}{I_o} = 10^{\varepsilon cl}$.

$$3) \lg \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon c l.$$

$$4) \lg \frac{I_t}{I_o} = \varepsilon c l.$$

87. Какое отношение называют оптической плотностью (A)?

$$1) \lg \frac{I_t}{I_o} \quad 2) \lg \frac{I_o}{I_t} \quad 3) \frac{I_o}{I_t} \quad 4) \frac{I_t}{I_o}$$

88. Какая величина называется пропусканием (T)?

$$1) \frac{I_o}{I_t} \quad 2) \frac{I_t}{I_o} \quad 3) \frac{I_t}{I_o} \cdot 100 \quad 4) \frac{I_o}{I_t} \cdot 100$$

89. Назовите основную причину ограничения применения спектрофотометрического метода определения больших количеств веществ:

- 1) несоблюдение основного закона поглощения;
- 2) невозможность компенсации темнового тока;
- 3) узкий интервал значений оптических плотностей, измеряемых с достаточной точностью;
- 4) невозможность выбора раствора сравнения.

90. Что является основной характеристикой величины поглощения среды (раствора) при данной длине волны?

- 1) Интенсивность падающего излучения.
- 2) Молярный коэффициент поглощения.
- 3) Коэффициент пропускания.
- 4) Интенсивность прошедшего излучения.

91. Какой величине, характеризующей электромагнитное излучение, обратно пропорциональна его энергия?

- 1) Длине волны.
- 2) Частоте.
- 3) Волновому числу.
- 4) Скорости распространения излучения.

92. Какие частицы имеют в спектрах широкие полосы поглощения?

- | | |
|--------------|---------------|
| 1) Атомы. | 2) Ионы. |
| 3) Молекулы. | 4) Электроны. |

93. Укажите естественное время жизни (τ) возбужденного уровня:

- 1) 10^{-4} ; 2) 10^{-6} ; 3) 10^{-8} ; 4) 10^{-10} .

94. К какой из приведенных классификаций относятся термины: фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, хемилюминесценция, катодолюминесценция?

- 1) По механизму свечения.
- 2) По источнику возбуждения.
- 3) По спектральному составу и длительности свечения.

95. Что такое спектр флуоресценции?

- 1) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты (длины волны) излучения.
- 2) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты (длины волны) возбуждающего света.
- 3) Графическая зависимость интенсивности возбуждающего света от частоты (длины волны) излучения.

96. При каких величинах оптическая плотность (A) прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц?

- 1) $Ne > 0,5$. 2) От 0 до 2. 3) $> 0,6$. 4) 0,2–0,8.

97. Какая характеристика лежит в основе количественного спектрального анализа?

- 1) Положение линии в спектре.
- 2) Полуширина линии.
- 3) Интенсивность.
- 4) потенциал возбуждения.

98. Что представляет собой спектр самого пламени?

- 1) Спектр молекул.
- 2) Спектр атомов.
- 3) Спектры молекул и атомов.

99. Какой из приведенных факторов не влияет на степень атомизации элемента?

- 1) Вязкость раствора.
- 2) Поверхностное натяжение раствора.
- 3) Температура пламени.
- 4) Время диспергирования раствора.

100. Какой индикаторный электрод наиболее часто применяют для измерения рН?

- 1) Хингидронный.
- 2) Стеклянный.
- 3) Хлоридсеребряный.
- 4) Водородный.

101. Какой электрод наиболее часто используют в качестве электрода сравнения в потенциометрии?

- 1) Платиновый.
- 2) Хлоридсеребряный.
- 3) Стеклянный.
- 4) Ионселективный.

102. Что понимают под индикаторным электродом в потенциометрии?

- 1) Электрод, потенциал которого не зависит от состава раствора.
- 2) Электрод, потенциал которого зависит только от природы растворителя.
- 3) Электрод, потенциал которого зависит от природы и концентрации одного из компонентов раствора.

103. Что понимают под электродом сравнения в потенциометрическом титровании?

- 1) Электрод, потенциал которого зависит от природы одного из компонентов раствора.
- 2) Электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из компонентов раствора.
- 3) Неполяризуемый электрод, потенциал которого не зависит от состава раствора.

104. Какая зависимость лежит в основе количественного полярографического анализа?

- 1) Величина предельного тока пропорциональна концентрации деполяризатора в растворе.
- 2) Величина предельного тока пропорциональна периоду капания в степени $1/6$.
- 3) Величина предельного тока пропорциональна числу электронов, участвующих в электрохимической реакции.

105. Какие параметры следует определить на полярографической кривой для поведения качественного анализа?

- 1) Высоту полуволны.
- 2) Потенциал полуволны.
- 3) Потенциал начала восстановления.
- 4) Высоту волны.

106. Какие параметры следует определить на полярографических кривых при количественном определении вещества?

- 1) Потенциал полуволны.
- 2) Высоту полуволны.
- 3) Высоту волны.
- 4) Потенциал начала восстановления.

107. Какой принцип положен в основу кулонометрического титрования?

1) Соответствие потенциала одного из электродов ячейки потенциалу окисления (восстановления) веществ (ионов), присутствующих в растворе.

2) Способность вещества (ионов) к электрохимическому превращению на поверхности твердых электродов.

3) Соответствие между количеством электричества, прошедшего через ячейку, и количеством титранта, генерируемого в ячейке.

108. Какой параметр следует определить на вольтамперных кривых для нахождения концентрации вещества по методу градуировочного графика?

- 1) Потенциал полуволны.
- 2) Высоту волны.
- 3) Область потенциалов предельного тока.
- 4) Электродный потенциал.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

1. Предмет аналитической химии. Классификация методов анализа. Краткая история развития аналитической химии. Основные направления современной аналитической химии.

2. Основные принципы качественного анализа. Особенности аналитических реакций и способы их выполнения. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Качественные реакции как реакции между ионами.

3. Общая схема аналитических определений. Дробный и систематический анализ. Периодическая система элементов как основа аналитической классификации ионов. Групповые реагенты.

4. Основные понятия (атом, молекула, ион, моль, молярная масса, эквивалент, молярная масса эквивалента) и законы, используемые в аналитической химии.

5. Растворы. Способы выражения концентрации растворов.

6. Закон действия масс. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константа химического равновесия.

7. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Механизм диссоциации. Количественные характеристики.

8. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури.

9. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда.

10. Сильные электролиты в растворах. Активность. Коэффициент активности и ионная сила. Теория Дебая-Хюккеля.

11. Диссоциация воды. Водородный показатель рН.

12. Водородный показатель рН. Вычисление рН водных растворов кислот и оснований.

13. Буферные растворы. Расчет рН буферных растворов.

14. Гидролиз солей. Расчет рН гидролизующихся солей.

15. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости малорастворимого электролита.

16. Условия образования осадков. Дробное осаждение.

17. Условия растворения осадков. Влияние одноименного иона на растворимость. Солевой эффект.

18. Классификация методов количественного анализа. Химические методы анализа. Метрологические характеристики методов ана-

лиза. Классификация погрешностей. Правильность, воспроизводимость и точность анализа. Статистическая обработка результатов анализа.

19. Сущность гравиметрического метода анализа и области его применения. Основные операции, применяемые в гравиметрии. Вычисления в гравиметрическом анализе. Гравиметрический фактор. Гравиметрическая форма.

20. Титриметрический метод анализа. Область его применения. Основные понятия, используемые в титриметрии. Классификация методов титриметрического анализа. Стандартные и рабочие растворы. Расчеты в титриметрическом анализе.

21. Кислотно-основное титрование. Основные реакции, лежащие в основе метода. Применение кислотно-основного титрования. Стандартные и рабочие растворы, способы их приготовления. Кислотно-основные индикаторы. Кривые титрования. Расчеты.

22. Осадительное титрование. Аргентометрия.

23. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.

24. Комплексные соединения в аналитической химии. Равновесия в растворах координационных соединений. Константы устойчивости комплексных соединений.

25. Комплексометрическое титрование. Комплексометрия. Сущность хелатометрического титрования. Рабочие растворы. Индикаторы. Практическое применение.

26. Общая характеристика физико-химических методов анализа. Классификация, преимущества и ограничения.

27. Оптические методы анализа. Классификация. Происхождение спектров поглощения и излучения.

28. Электромагнитное излучение и его свойства.

29. Абсорбционная спектроскопия. Количественные законы светопоглощения. Молярный коэффициент поглощения. Ограничения и условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера.

30. Методы молекулярного абсорбционного анализа (колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия).

31. Количественный фотометрический анализ, прямая и косвенная фотометрия.

32. Качественный и количественный спектральный анализ. Эмиссионная фотометрия пламени. Процессы, происходящие в пламени.

33. Атомно-абсорбционный метод анализ.

34. Люминесцентный анализ. Сущность метода, природа флуоресценции. Классификация. Основные характеристики и закономерности люминесценции.

35. Люминесцентный анализ. Основные законы. Тушение люминесценции. Количественный флуоресцентный анализ.

36. Рефрактометрия. Применение метода в анализе пищевых продуктов.

37. Электрохимические методы анализа. Классификация методов. Прямые и косвенные методы.

38. Потенциометрический метод анализа. Общая характеристика метода.

Понятия и термины, используемые в потенциометрии. Электроды и электродный потенциал.

39. Прямая потенциометрия. Потенциометрическое титрование.

40. Вольтамперометрия. Основы метода. Полярография. Полярографическая волна. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны.

41. Вольтамперометрия. Качественный и количественный анализ.

42. Амперометрическое титрование.

43. Электрогравиметрический метод анализа. Сущность метода. Достоинства и недостатки.

44. Кулонометрический анализ и кулонометрическое титрование.

45. Методы концентрирования и разделения. Классификация методов. Количественные характеристики.

46. Экстракция как метод разделения и концентрирования. Константа и коэффициент распределения, степень извлечения, фактор разделения.

47. Сорбция. Классификация сорбционных процессов. Механизмы сорбции. Распространенные сорбенты и требования, предъявляемые к ним.

48. Хроматографические методы разделения. Сущность хроматографии. Классификация методов. Основы теории хроматографического разделения.

49. Хроматографический метод анализа. Хроматография на плоскости (на бумаге и в тонком слое). Колоночная хроматография. Качественный и количественный анализ.

50. Хроматографический метод анализа. Анализ хроматограмм. Методы расчета хроматограмм. Качественный и количественный анализ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии «Физико-химические методы анализа» рассмотрены основные проблемы и методы современной аналитической химии. По характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала методы определения делятся на химические, физические (физико-химические) и биологические.

Аналитическая химия – это не просто дисциплина, накапливающая и систематизирующая знания, эта наука имеет огромное практическое значение в жизни общества. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей производства, медицины, охраны окружающей среды, сельского хозяйства.

Не секрет, что аналитическая химия является междисциплинарной наукой и использует закономерности и принципы других дисциплин, она тесно связана с физикой, биологией и математикой. Изучение аналитической химии, в том числе физико-химических методов анализа, представляет собой важный этап профессиональной подготовки студентов.

Технолог пищевых производств должен обладать знаниями в области аналитической химии, быть знаком с аналитической службой, обеспечивающей анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией.

В процессе изучения теоретических основ аналитической химии, новых физико-химических методов анализа студенты глубже могут осознать смысл этой науки, научиться правильно понимать конкретный материал и выполнять задачи, которые перед ними ставятся.

В результате студенты научатся владеть не только основами производства, но и отвечать за качество выпускаемой продукции, осознавать социальную значимость своей будущей профессии, обладать высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М., Дрофа, 2006. – 320 с.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Основы аналитической химии: в 2 т. Т. 1: учеб. для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
5. Поддубных, Л.П. Практическое руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 2013. – 126 с.
6. Поддубных, Л.П. Аналитическая химия: курс лекций / Л.П. Поддубных, Т.В. Ступко. – Красноярск, 2014. – 140 с.
7. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (Аналитика): в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2010. – 560 с.
8. Харитонов, Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. – М.: Гэотар-Медиа, 2009. – 304 с.
9. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2009. – 384 с.

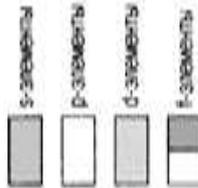
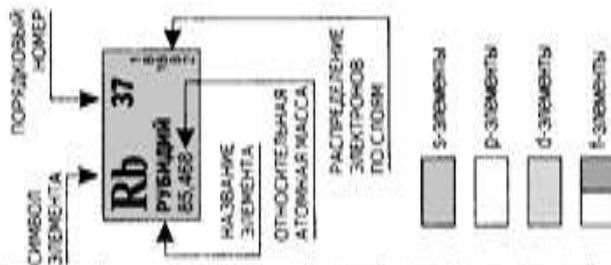
ПРИЛОЖЕНИЕ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834-1907



| Периоды | Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В | | | | | | | | | |
|---------|-------------------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
| 1 | 1 H | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni |
| 5 | 27 Rb | 28 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 87 Fr | 88 Ra | 89-103 Actinides | | | | | |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89-103 Actinides | | | | | | | |

Л А Н Т А Н О И Д Ы

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

А К Т И Н О И Д Ы

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|

ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Cs | K | Na | Ca | Mg | Al | B | P | H | C | S | I | Br | Cl | N | O | F |
| 0,8 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 2,5 | 2,5 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

| ИОНЫ | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ag ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | Cu ²⁺ | Hg ²⁺ | Hg ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ |
|--------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH | | P | P | P | - | P | M | M | H | H | H | H | H | H | - | - | H | H | H | H |
| NO ₃ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | - | P | P | P | P |
| F | P | P | P | P | P | M | H | M | P | M | P | P | M | P | - | M | M | H | M | M |
| Cl | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | M | P | P | H | P | P | P | P |
| Br | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | M | P | M | H | P | P | P | P |
| I | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | P | H | - | H | H | P | - | P | P |
| S ²⁻ | P | P | P | P | H | - | - | - | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | - | - |
| SO ₃ ⁻ | P | P | P | P | M | M | M | M | H | M | H | - | H | - | - | - | M | - | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | P | M | H | M | P | P | P | P | P | H | P | P | M | P | P | P | P |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | - | - | H | - | - | H | H | - | - | - |
| SiO ₃ ²⁻ | H | - | P | P | H | H | H | H | H | H | H | - | H | - | - | - | H | - | - | - |
| PO ₄ ³⁻ | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| CH ₃ COO | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | M | P | P | P | P |

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

| Название | Формула | Константа диссоциации, K (25 °C) | pK (25 °C) |
|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------|--------------|
| Бензойная | C_6H_5COOH | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | 4,20 |
| Молочная | $CH_3CH(OH)COOH$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 3,83 |
| Муравьиная | $HCOOH$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 |
| Уксусная | CH_3COOH | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| Хлоруксусная | $CH_2ClCOOH$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,86 |
| Трихлоруксусная | CCl_3COOH | $2,0 \cdot 10^{-1}$ | 0,70 |
| Азотистая | HNO_2 | $6,9 \cdot 10^{-4}$ | 3,16 |
| Пропионовая | CH_3CH_2COOH | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | 4,87 |
| Валериановая (норм) | $CH_3(CH_2)_3COOH$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | 4,86 |
| Мышьяковая (K_1, pK_1^{-4}) | H_3AsO_4 | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | 2,22 |
| Мышьяковая (K_2, pK_2) | H_3AsO_4 | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 |
| Мышьяковая (K_3, pK_3) | H_3AsO_4 | $2,95 \cdot 10^{-12}$ | 11,53 |
| Сернистая (K_1, pK_1) | H_2SO_3 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 1,76 |
| Сернистая (K_2, pK_2) | H_2SO_3 | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,20 |
| Угольная (K_1, pK_1) | $H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$ | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | 6,35 |
| Угольная (K_2, pK_2) | $H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$ | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | 10,32 |
| Фосфорная (K_1, pK_1) | H_3PO_4 (<i>орто</i>) | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,15 |
| Фосфорная (K_2, pK_2) | H_3PO_4 (<i>орто</i>) | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 |
| Фосфорная (K_3, pK_3) | H_3PO_4 (<i>орто</i>) | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | 12,0 |
| ЭДТА (K_1, pK_1) | | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 2,00 |
| ЭДТА (K_2, pK_2) | | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,67 |
| ЭДТА (K_3, pK_3) | | $6,9 \cdot 10^{-7}$ | 6,16 |
| ЭДТА (K_4, pK_4) | | $5,5 \cdot 10^{-11}$ | 10,26 |
| Аммиак | $NH_3 + H_2O$ | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | 4,755 |
| Мочевина | $CO(NH_2)_2 + H_2O$ | $1,5 \cdot 10^{-14}$ | 13,82 |
| Сероводородная (K_1, pK_1) | H_2S | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 1,85 |
| Сероводородная (K_2, pK_2) | H_2S | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,20 |

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25 °С**

| Электролит | ПР | Электролит | ПР |
|--|----------------------|---|----------------------|
| AgBr | $5,3 \cdot 10^{-13}$ | Fe(OH) ₂ | $5 \cdot 10^{-16}$ |
| Ag ₂ CO ₃ | $8,2 \cdot 10^{-12}$ | Fe(OH) ₃ | $4 \cdot 10^{-38}$ |
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | FePO ₄ | $1,3 \cdot 10^{-22}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-12}$ | FeS | $5 \cdot 10^{-18}$ |
| AgI | $8,3 \cdot 10^{-17}$ | HgS | $1,6 \cdot 10^{-52}$ |
| Ag ₂ S | $6,3 \cdot 10^{-50}$ | MgCO ₃ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Ag ₂ SO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | Mg(OH) ₂ | $5 \cdot 10^{-12}$ |
| Ag ₃ PO ₄ | $1,3 \cdot 10^{-20}$ | Mg ₃ (PO ₄) ₂ | $1 \cdot 10^{-13}$ |
| Al(OH) ₃ | $5 \cdot 10^{-33}$ | MnCO ₃ | $1,8 \cdot 10^{-11}$ |
| AlPO ₄ | $5,7 \cdot 10^{-19}$ | Mn(OH) ₂ | $4,0 \cdot 10^{-14}$ |
| BaCO ₃ | $5,1 \cdot 10^{-9}$ | MnS | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| BaCrO ₄ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | Ni(OH) ₂ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| BaSO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | PbBr ₂ | $9,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ | $6,0 \cdot 10^{-39}$ | PbCO ₃ | $7,5 \cdot 10^{-14}$ |
| BeCO ₃ | $1 \cdot 10^{-3}$ | PbCl ₂ | $1,56 \cdot 10^{-5}$ |
| CaCO ₃ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | PbF ₂ | $2,7 \cdot 10^{-8}$ |
| CaF ₂ | $4,0 \cdot 10^{-11}$ | PbI ₂ | $1,1 \cdot 10^{-9}$ |
| CaHPO ₄ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | PbS | $2,5 \cdot 10^{-27}$ |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | $1 \cdot 10^{-3}$ | PbSO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| CaSO ₄ | $9,1 \cdot 10^{-8}$ | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | $7,9 \cdot 10^{-43}$ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $2,0 \cdot 10^{-29}$ | Sb ₂ S ₃ | $1,6 \cdot 10^{-93}$ |
| CdS | $7,9 \cdot 10^{-27}$ | SrCO ₃ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| CoCO ₃ | $1,4 \cdot 10^{-13}$ | SrCrO ₄ | $3,6 \cdot 10^{-5}$ |
| Co(OH) ₂ | $2 \cdot 10^{-16}$ | SrF ₂ | $2,5 \cdot 10^{-9}$ |
| α-CoS | $4,0 \cdot 10^{-21}$ | SrSO ₄ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ |
| β-CoS | $2,0 \cdot 10^{-25}$ | ZnCO ₃ | $1,4 \cdot 10^{-14}$ |
| CrPO ₄ | $1,0 \cdot 10^{-17}$ | Zn(OH) ₂ | $5 \cdot 10^{-17}$ |
| CuCO ₃ | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | α-ZnS | $1,6 \cdot 10^{-24}$ |
| Cu(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | β-ZnS | $2,5 \cdot 10^{-22}$ |
| CuS | $6,3 \cdot 10^{-36}$ | Zn ₃ (PO ₄) ₂ | $9,1 \cdot 10^{-33}$ |

**СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ 25 °С**

| Полуреакции: Окисл. форма → Восстановл. форма | E⁰, В |
|---|-------------------------|
| $F_2 + 2 e \rightarrow 2F^-$ | 2,87 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5 e \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ | 1,52 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2 H_2O$ | 1,46 |
| $ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O$ | 1,45 |
| $Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$ | 1,42 |
| $Cl_2 + 2e \rightarrow 2 Cl^-$ | 1,36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7 H_2O$ | 1,35 |
| $2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6 H_2O$ | 1,24 |
| $Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$ | 1,20 |
| $Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$ | 1,07 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$ | 0,96 |
| $NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ | 0,87 |
| $Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$ | 0,86 |
| $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ | 0,80 |
| $NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$ | 0,78 |
| $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | 0,77 |
| $MnO_4^- + 2 H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ | 0,57 |
| $MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$ | 0,54 |
| $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ | 0,54 |
| $Cu^+ + e \rightarrow Cu$ | 0,52 |
| $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ | 0,34 |
| $Bi^{3+} + 3 e \rightarrow Bi$ | 0,23 |
| $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$ | 0,20 |
| $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4 H_2O$ | 0,15 |
| $2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2$ | 0 |
| $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$ | -0,13 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$ | -0,14 |
| $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ | -0,25 |
| $Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$ | -0,28 |
| $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$ | -0,40 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ | -0,44 |
| $S + 2e \rightarrow S^{2-}$ | -0,45 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr^0$ | -0,71 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ | -0,76 |
| $Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$ | -1,05 |
| $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ | -1,67 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$ | -2,34 |
| $Na^+ + e \rightarrow Na$ | -2,71 |
| $Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$ | -2,87 |
| $Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$ | -2,89 |
| $Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$ | -2,90 |
| $K^+ + e \rightarrow K$ | -2,92 |
| $Rb^+ + e \rightarrow Rb$ | -2,99 |
| $Li^+ + e \rightarrow Li$ | -3,02 |

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

| Название индикатора | Интервал pH | | Изменение окраски | |
|------------------------|-------------|-----------|-------------------|------------------|
| | в воде | в ацетоне | кислая форма | щелочная форма |
| Метилловый фиолетовый | 0,13–0,5 | – | Желтая | Зеленая |
| Метилловый зеленый | 0,1–2,0 | – | Желтая | Зеленая |
| Метилловый фиолетовый | 1,0–1,5 | – | Зеленая | Синяя |
| Тимоловый синий | 1,2–2,8 | 2,4–4,0 | Красная | Желтая |
| Тропеолин 00 | 1,4–3,2 | – | Красная | Желтая |
| Метилловый фиолетовый | 2,0–3,0 | – | Синяя | Фиолетовая |
| β -Динитрофенол | 2,4–4,0 | – | Бесцветная | Желтая |
| α -Динитрофенол | 2,8–4,4 | – | Бесцветная | Желтая |
| Метилловый оранжевый | 3,0–4,4 | 1,0–2,7 | Красная | Желтая |
| Бромфеноловый синий | 3,0–4,6 | 6,5–8,3 | Желтая | Синяя |
| Конго-красный | 3,0–5,2 | – | Сине-фиолетовая | Красная |
| Ализариновый красный | 3,7–5,2 | – | Желтая | Фиолетовая |
| γ -Динитрофенол | 4,0–5,4 | – | Бесцветная | Желтая |
| Метилловый красный | 4,4–6,2 | 1,7–3,7 | Красная | Желтая |
| <i>n</i> -Нитрофенол | 5,6–7,6 | – | Бесцветная | Желтая |
| Бромтимоловый синий | 6,0–7,6 | 11,4–12,8 | Желтая | Синяя |
| Нейтральный красный | 6,8–8,0 | – | Красная | Желтая |
| Тропеолин 000 | 7,6–9,0 | – | Коричнево-желтая | Малиново-красная |
| Тимоловый синий | 8,0–9,6 | – | Желтая | Синяя |
| Фенолфталеин | 8,2–10,0 | – | Бесцветная | Красная |
| Тимолфталеин | 9,4–10,5 | – | Бесцветная | Синяя |
| Тропеолин 0 | 11,0–13,0 | – | Желтая | Оранжево- |
| Индигокармин | 11,6–14,0 | – | Синяя | Желтая |
| 1, 3, 5-Тринитробензол | 12,2–14,0 | – | Бесцветная | Оранжевая |

ЗНАЧЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ

| Величина | Обозначение | Значение |
|--|--------------------------|---|
| Скорость света в вакууме | c | $299792458 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ |
| Элементарный заряд | e | $1,6021892 \times 10^{-19} \text{ К}$ |
| Постоянная Планка | h | $6,626176 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$ |
| Постоянная Авогадро | N_A | $6,022045 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Масса покоя электрона | m_e | $0,9109534 \times 10^{-30} \text{ кг}$ $5,4858026 \times 10^{-4} \text{ а. е. м.}$ |
| Отношение заряда электрона к его массе | e/m_e | $1,7588047 \times 10^{-11} \text{ к/кг}^{-1}$ |
| Масса покоя протона | m_p | $1,6726485 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,007276470 \text{ а. е. м.}$ |
| Масса покоя нейтрона | m_n | $1,6749543 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,008665012 \text{ а. е. м.}$ |
| Постоянная Фарадея | $F = N_A e$ | $9,648456 \times 10^4 \text{ к/моль}$ |
| Постоянная Ридберга | R_∞ | $1,097373177 \times 10^{-7} \text{ м}^{-1}$ |
| Радиус Бора | $a_0 = a/4 \pi R_\infty$ | $0,52917706 \times 10^{-10} \text{ м}$ |
| Универсальная газовая постоянная | R | $8,314441 \text{ Дж}/(\text{К} \times \text{моль})$ |
| Постоянная Больцмана | $k = R/N_A$ | $1,380662 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$ |
| Гравитационная постоянная | G | $6,6720 \times 10^{-11} \text{ Н} \times \text{м}^2/\text{кг}^2$ |

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ЭНЕРГИИ

| Единица измерения | Сокращенное обозначение | Эрг | Джоуль | Килограмм-метр | Ватт-час | Калория | Электрон вольт |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Эрг | <i>эрг</i> | 1 | 10^{-7} | $1,02 \cdot 10^{-8}$ | $2,778 \cdot 10^{-11}$ | $2,388 \cdot 10^{-8}$ | $6,242 \cdot 10^{11}$ |
| Джоуль | <i>Дж (Вт·с)</i> | 10^7 | 1 | 0,10197 | $2,778 \cdot 10^{-4}$ | 0,23889 | $6,242 \cdot 10^{18}$ |
| Килограмм-метр | <i>кГм</i> | $9,807 \cdot 10^7$ | 9,8066 | 1 | $2,724 \cdot 10^{-3}$ | 2,3427 | $6,121 \cdot 10^{19}$ |
| Ватт-час | <i>Вт·ч</i> | $3,60 \cdot 10^{10}$ | $3,60 \cdot 10^3$ | $3,671 \cdot 10^2$ | 1 | $8,60 \cdot 10^2$ | $2,25 \cdot 10^{22}$ |
| Калория | <i>кал</i> | $4,187 \cdot 10^7$ | 4,1868 | 0,42685 | $1,163 \cdot 10^{-3}$ | 1 | $2,613 \cdot 10^{19}$ |
| Электрон вольт | <i>эВ</i> | $1,61 \cdot 10^{-12}$ | $1,602 \cdot 10^{-19}$ | $1,634 \cdot 10^{-20}$ | $4,450 \cdot 10^{-23}$ | $3,828 \cdot 10^{-20}$ | 1 |

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ДЛИНЫ

| Единица измерения | Сокращенное обозначение | Ангстрем | Нанометр | Микрометр | Миллиметр | Сантиметр |
|--------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ангстрем | <i>А</i> | 1 | 10^{-1} | 10^{-4} | 10^{-7} | 10^{-8} |
| Нанометр | <i>нм</i> | 10 | 1 | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-7} |
| Микрометр (микрон) | <i>мкм</i> | 10^4 | 10^3 | 1 | 10^{-3} | 10^{-4} |
| Миллиметр | <i>мм</i> | 10^7 | 10^6 | 10^3 | 1 | 10^{-1} |
| Сантиметр | <i>см</i> | 10^8 | 10^7 | 10^4 | 10 | 1 |
| Метр | <i>м</i> | 10^{10} | 10 | 10^6 | 10^3 | 10^2 |
| Километр | <i>км</i> | 10^{13} | 10^{12} | 10^9 | 10^6 | 10^5 |

СООТВЕТСТВИЕ ОКРАСКИ РАСТВОРА ЦВЕТУ СВЕТОФИЛЬТРА ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

| Длина волны $\lambda_{\text{погл}}$, нм | Окраска раствора | Цвет светофильтра |
|--|------------------|-------------------|
| 380–420 | Желто-зеленая | Фиолетовый |
| 420–440 | Желтая | Синий |
| 440–470 | Оранжевая | Голубой |
| 470–500 | Красная | Сине-зеленый |
| 500–520 | Пурпурная | Зеленый |
| 520–550 | Фиолетовая | Желто-зеленый |
| 550–580 | Синяя | Желтый |
| 580–620 | Голубая | Оранжевый |
| 620–680 | Сине-зеленая | Красный |
| 680–780 | Зеленая | Пурпурный |

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА СТЬЮДЕНТА ДЛЯ РАСЧЕТА ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ

| Число измерений, n | Число степеней свободы k = n-1 | Доверительная вероятность, % | | | | |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------|------|-------|------|------|
| | | 80 | 90 | 95 | 99 | 99,9 |
| 2 | 1 | 3,08 | 6,31 | 12,70 | 63,7 | 637 |
| 3 | 2 | 1,89 | 2,92 | 4,30 | 9,92 | 31,6 |
| 4 | 3 | 1,64 | 2,35 | 3,18 | 5,84 | 12,9 |
| 5 | 4 | 1,53 | 2,13 | 2,78 | 4,60 | 8,60 |
| 6 | 5 | 1,48 | 2,02 | 2,57 | 4,03 | 6,86 |
| 7 | 6 | 1,44 | 1,94 | 2,45 | 3,71 | 5,96 |
| 8 | 7 | 1,42 | 1,90 | 2,56 | 3,50 | 5,40 |
| 9 | 8 | 1,40 | 1,86 | 2,31 | 3,36 | 5,04 |
| 10 | 9 | 1,38 | 1,83 | 2,26 | 3,25 | 4,78 |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА..... | 5 |
| Глава 2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА..... | 9 |
| 2.1. Общая характеристика оптических методов анализа..... | 9 |
| 2.1.1. Электромагнитное излучение и его свойства..... | 9 |
| 2.1.2. Электромагнитный спектр..... | 11 |
| 2.1.3. Спектры атомов и их характеристики..... | 16 |
| 2.1.4. Оптические методы анализа. Классификация..... | 18 |
| 2.2. Абсорбционная спектроскопия..... | 20 |
| 2.2.1. Основной закон светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера)..... | 20 |
| 2.2.2. Аппаратурное оформление метода..... | 25 |
| 2.2.3. Фотометрический метод анализа..... | 28 |
| 2.2.4. Фотометрическое титрование..... | 36 |
| 2.3. Использование спектров атомов в аналитических целях..... | 38 |
| 2.4. Атомно-абсорбционный метод анализа..... | 42 |
| 2.5. Эмиссионная фотометрия пламени..... | 45 |
| 2.6. Люминесцентный метод анализа..... | 48 |
| 2.7. Рефрактометрический метод анализа..... | 59 |
| Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА..... | 62 |
| 3.1. Потенциометрический метод анализа..... | 63 |
| 3.1.1. Общая характеристика метода..... | 63 |
| 3.1.2. Понятия и термины, используемые в потенциометрии..... | 65 |
| 3.1.3. Электроды в потенциометрии..... | 66 |
| 3.1.4. Прямая потенциометрия..... | 70 |
| 3.1.5. Потенциометрическое титрование..... | 72 |
| 3.2. Вольтамперометрия..... | 76 |
| 3.2.1. Полярография – основы метода..... | 77 |
| 3.2.2. Качественный анализ..... | 80 |
| 3.2.3. Количественный анализ..... | 81 |
| 3.2.4. Амперометрическое титрование..... | 83 |
| 3.3. Электрогравиметрический метод анализа..... | 86 |
| 3.4. Кулонометрия..... | 89 |
| 3.4.1. Прямая кулонометрия (кулонометрия при постоянном контролируемом потенциале)..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.2. Кулонометрическое титрование (кулонометрия при контролируемой силе тока)..... | 90 |
| Глава 4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ..... | 92 |
| 4.1. Общая характеристика методов разделения и концентрирования..... | 92 |
| 4.2. Количественные характеристики методов разделения и концентрирования..... | 96 |
| 4.3. Сорбционные методы разделения и концентрирования..... | 97 |
| 4.4. Хроматография..... | 101 |
| 4.4.1. Общие положения и понятия хроматографии..... | 101 |
| 4.4.2. Хроматограммы и основные принципы хроматографического разделения..... | 104 |
| 4.4.3. Хроматографический метод анализа..... | 108 |
| 4.5. Экстракция как метод разделения и концентрирования..... | 111 |
| ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ..... | 118 |
| ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»..... | 132 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 135 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 136 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 137 |

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Поддубных Людмила Петровна

Редактор В.А. Сорокина

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 5.02.2015. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 9,25. Тираж 110 экз. Заказ № 50

Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117