

Министерство образования и науки российской федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И  
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

**М.В. Тихонова**

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**



Томск-2017

Министерство образования и науки российской федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И  
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой РЭТЭМ, д.т.н.

\_\_\_\_\_ В.И. Туев

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**(учебное пособие)**

Разработчик:

Старший преподаватель каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ М.В. Тихонова

УДК 543

ББК 24.4

Тихонова М.В. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / М.В. Тихонова. – Томск: ТУСУР, 2017. - 73 с.

Учебное пособие «Физико-химические методы анализа» предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Техносферная безопасность». В пособии дан обзор основных этапов и методов анализа, подробно рассматриваются методы качественного и количественного определения веществ и области их применения. Пособие включает теоретические основы физико-химических методов анализа и контрольные вопросы к разделам дисциплины.

## Содержание

Введение	5
Реализация компетенций	6
1. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА	7
Контрольные вопросы	8
2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ АНАЛИЗА. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА И ОЦЕНКА ИХ КАЧЕСТВА	9
Контрольные вопросы	12
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	13
3.1. Классификация физико-химических методов анализа	13
3.2. Количественные методы определения содержания веществ	14
Контрольные вопросы	15
4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	16
4.1. Спектры и их характеристики	16
4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия	18
4.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия	22
4.4. Молекулярно-абсорбционный анализ	24
Контрольные вопросы	29
5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	30
5.1. Основы хроматографии	30
5.2. Газожидкостная хроматография	34
5.3. Бумажная распределительная хроматография	40
Контрольные вопросы	43
6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	45
6.1. Современная теория растворов электролитов	45
6.2. Электропроводность растворов электролитов	50
6.3. Классификация электродов	56
6.4. Титриметрические методы анализа	61
6.5. Кондуктометрический метод анализа	64
6.6. Потенциометрический метод анализа	66
Контрольные вопросы	68
Список литературы	71
Приложения	72

## Введение

Современные физико-химические методы анализа широко применяются в различных сферах деятельности: для анализа свойств технических объектов, материалов, продукции, для оценки состояния окружающей среды и контроля параметров рабочих мест на производстве. Данные методы используются в медицине, фармакологии, санитарии, пищевом производстве, криминалистике, нефтеперерабатывающей отрасли и др.

Физико-химические методы анализа основаны на протекании химических реакций, в результате которых меняются физические свойства вещества. Эти изменения регистрируются с помощью приборов, поэтому такие методы называют инструментальными. Наибольшее распространение получили спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа.

Преимуществами физико-химических методов анализа являются их экспрессность, простота выполнения, широкий диапазон определяемых концентраций. Методы анализа постоянно совершенствуются, приобретая новые возможности, благодаря автоматизации, компьютеризации, дистанционному управлению. Применение современных приборов позволяет сократить время анализа и работу аналитика, а также статистически обработать данные в течение короткого интервала времени.

Распространение получают портативные приборы, работа которых направлена на экспресс-анализ воды, почвы, воздуха на наличие вредных веществ. Актуальным направлением развития аналитической химии является разработка методов анализа, с помощью которых можно определять следовые примеси в исследуемых образцах.

Современному специалисту в области безопасности необходимо знать принципы основных методов исследования, применяемых для анализа качества продукции, определения параметров рабочих мест при специальной оценке условий труда.

## Реализация компетенций

*Целью изучения дисциплины* «Физико-химические методы анализа» является формирование представлений об этапах и методах физико-химического анализа, позволяющих критически осмысливать условия состояния окружающей среды и применять полученные знания для решения нестандартных профессиональных задач.

*Задачи изучения курса:*

- Формирование представлений об основных этапах и методах физико-химического анализа.
- Изучение теоретических основ методов физико-химического анализа.
- Изучение основных методов качественного и количественного анализа веществ.
- Обзор области применения методов физико-химического анализа для анализа технических объектов, продукции и состояния окружающей среды.

Изучение дисциплины направлено на *формирование компетенции ОК-11* (способность к абстрактному и критическому мышлению, исследованию окружающей среды для выявления её возможностей и ресурсов, способность к принятию нестандартных решений и разрешению проблемных ситуаций).

По результатам изучения дисциплины студент должен:

- **знать:** основные этапы и методы физико-химического анализа; теоретические основы методов физико-химического анализа; методы качественного и количественного анализа веществ; области применения методов физико-химического анализа для анализа технических объектов, продукции и состояния окружающей среды;
- **уметь:** применять теоретические знания в целях исследования окружающей среды, для выявления её возможностей и ресурсов; применять теоретические знания для решения профессиональных задач;
- **владеть:** способностью к критическому мышлению, позволяющему оценить возможности и ресурсы окружающей среды; способностью разрешать проблемные ситуации; способностью принимать стандартные и нестандартные решения; навыками выполнения химических экспериментов, методами обработки результатов анализа.

## 1. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА.

Предметом исследования в химии является вещество, свойства которого определяются его химическим составом. По химическим свойствам одно вещество можно отличить от другого.

**Анализ** – процедура получения данных о химическом составе вещества опытным путём. Химический состав вещества определяется качественным и количественным составом. Качественный состав показывает, какие химические элементы, функциональные группы, фазы содержит данное вещество, а количественный состав отображает их численное соотношение. В связи с этим выделяют *качественный* и *количественный* анализ.

**Методы анализа** – способы определения химического состава вещества. Наука о методах анализа, направленная на их разработку, создание и совершенствование называется *аналитической химией*.

В настоящее время разработано несколько тысяч методов анализа, которые можно разделить на *химические, физические и физико-химические методы*.

**Химические методы** основаны на проведении химических реакций между определяемым веществом и веществом-реагентом. В качественном анализе вещество идентифицируется по признаку протекания реакции с данным реагентом, а в количественном анализе – по количеству реагента, израсходованного на реакцию.

**Физические методы** основаны на регистрации какого-либо физического параметра, связанного с наличием или количеством определяемого вещества в анализируемом объекте (спектральных характеристик, электродного потенциала и т.д.)

**Физико-химические методы** являются комбинацией физических и химических методов. Например, с помощью химической реакции окрашивают раствор, содержащий определяемое вещество, а затем по интенсивности поглощения раствора находят содержание этого вещества. Физические свойства измеряют с помощью физических приборов, поэтому физико-химический анализ проводят на различных приборах и называют *приборным* или *инструментальным*.

Методы анализа классифицируют также по нескольким характеристикам:

1) **Предел обнаружения** – это наименьшее количество (масса, концентрация), при котором вещество обнаруживается (идентифицируется) данным методом во всех повторных экспериментах.

2) **Диапазон определяемых содержаний** – это диапазон количеств выявляемого в ходе анализа вещества, которые можно измерить данным методом; по диапазону определяемых содержаний выделяют макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды.

3) **Трудоёмкость и эффективность** метода анализа связывают с содержанием определяемого вещества в анализируемом объекте. Если массовая доля вещества составляет больше 10% , то вещество называют *основой* или *главной составной частью*; если массовая доля от 10 до 0,01% - *примесью* или *побочной составной частью*; менее  $10^{-2} - 10^{-6}$  % - *следовыми примесями*. Химические вещества, получаемые на производстве, всегда содержат определенные количества примесей. В зависимости, от количества примесей, реагенты могут иметь разные маркировки, например «ч» (чистый), «хч» (химически чистый), «чда» (чистый для анализа), «осч» (особо чистый), «тех» (технический) и т.д. В качестве примера в приложении 1 приведен сертификат качества гидроксида натрия марки «тех», реализуемого на продажу.

4) **Экспрессность** метода определяется затратами времени на анализ. Физические и физико-химические методы быстрее химических в выполнении, они менее трудоемки и более

эффективны, но такой анализ требует применения более дорогой аппаратуры и более высокой квалификации аналитика.

Задачей аналитика является быстрый выбор оптимального метода анализа и его успешная реализация. Каждым методом анализа выявляется то или иное свойство вещества, позволяющее его обнаружить или измерить его количество. Это свойство называется **аналитическим сигналом (АС)**. Качественный анализ основан на регистрации аналитического сигнала, а количественный - на измерении численного значения его величины.

**Интенсивность АС** связана с количественным содержанием определяемого вещества. На практике обычно сталкиваются с одновременной регистрацией нескольких аналитических сигналов, принадлежащих разным веществам. АС называют **разрешимыми**, если они могут быть измерены отдельно. Чем лучше разрешимы АС в условиях данного метода, тем лучше его **разрешающая способность**. Метод называют **селективным**, когда каждый компонент анализируемого объекта может быть определен независимо от других. Чем выше разрешающая способность метода, тем выше его **селективность**. Метод считается **специфичным** по отношению к какому-либо компоненту, если АС, полученный с помощью данного метода, превышает по интенсивности АС всех других компонентов.

Основными направлениями развития аналитической химии являются:

- 1) Разработка методов ультрамикрoанализа.
- 2) Создание методов с высокой избирательностью (исключающих необходимость устранения мешающих компонентов).
- 3) Разработка экспрессных методов анализа.
- 4) Математизация, автоматизация и компьютеризация методов анализа.
- 5) Создание неразрушающих и дистанционных методов анализа.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение анализа. В чём заключается сущность качественного и количественного анализа?
2. Дайте краткую характеристику химических, физических и физико-химических методов анализа.
3. Опишите характеристики методов анализа: предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, трудоёмкость, эффективность, экспрессность.
4. Что такое аналитический сигнал? За что отвечает интенсивность аналитического сигнала? Чем характеризуется селективность и разрешающая способность метода?
5. Что изучает аналитическая химия? Каковы основные направления развития аналитической химии?



## 2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ АНАЛИЗА. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА И ОЦЕНКА ИХ КАЧЕСТВА.

Основными этапами анализа являются:

### 1. Отбор, усреднение пробы и взятие навески.

**Проба** - это часть образца, усредненная по своим характеристикам, которая будет использована для анализа. Жидкие и газообразные материалы, как правило, однородны, и их пробы уже являются усреднёнными. Твёрдые материалы неоднородны по объему, поэтому для их анализа отбирают части вещества из разных зон исследуемого материала. Эти части измельчают, смешивают и усредняют по составу. Пробу обычно используют для неоднократного проведения анализа.

**Навеска** – это часть средней пробы, масса которой измерена на аналитических весах (рис 1). Точность аналитических весов составляет 4-5 знаков после запятой. Средняя проба должна быть достаточно большой, чтобы можно было получить несколько навесок.

### 2. Разложение (вскрытие) пробы.

Этот этап заключается в переводе анализируемой пробы в удобное для анализа агрегатное состояние или соединение. Для перевода пробы в раствор химическими методами пробу обрабатывают жидкими растворителями (водой, кислотами, щелочами) либо, если проба нерастворима, обработку проводят после получения соединений, способных растворяться (путем прокаливания, сжигания, сплавления). Физическими методами перевод вещества в необходимое для анализа состояние (например, газообразное) обычно производится воздействием потока энергии.

### 3. Разделение смеси, выделение определяемого компонента и его концентрирование.

Большинство аналитических методов недостаточно селективны, то есть обнаружению и количественному определению данного вещества могут мешать аналитические сигналы от других веществ, присутствующих в объекте. Для устранения мешающих веществ используют следующие методы: **метод разделения смеси** (смесь разделяется на группы веществ, одна из которых включает только те компоненты, которые не мешают определить данное вещество); **метод выделения определяемого вещества** (извлечение из смеси в чистом виде или в виде химического соединения известного состава). В случае если количество определяемого вещества ниже предела обнаружения данного метода или меньше нижней границы его нижнего диапазона, применяют **концентрирование** определяемого вещества. Различают **абсолютное и относительное концентрирование**. При абсолютном концентрировании определяемое вещество собирают в меньшем объёме или массе анализируемой смеси, а при относительном выделяют из смеси так, чтобы его концентрация стала велика по отношению к примесям. Для разделения, выделения и концентрирования используют химические, физические и физико-химические методы. К химическим методам относятся: **маскирование** (перевод мешающих веществ в состав малодиссоциирующих соединений без удаления из раствора); **осаждение** (перевод мешающих веществ в форму малорастворимого соединения); **соосаждение** (захват примесей осадком основного вещества) и т.д. В качестве физических методов используют: **отгонку (выпаривание)**



Рис. 1. Аналитические весы

(удаление из смеси летучих веществ); **перегонку (дистилляцию)** (разделение жидких смесей на фракции путем их частичного испарения и последующей конденсации паров); **возгонку (сублимацию)** (перевод твердого компонента в газовую фазу в случае, если твердое вещество трудно плавится или растворяется). К физико-химическим методам относятся: **экстракция** (процесс добавления к раствору второго растворителя, который не смешивается с первым, но гораздо лучше растворяет определяемые вещества); **сорбция** (процесс поглощения газов, паров, растворенных веществ твердыми телами) и т.д.

#### **4. Регистрация и измерение величины аналитического сигнала.**

АС определяемого вещества обычно мешают аналитические сигналы других веществ, которые называют **фоном (шумом)**. Метод анализа должен подбираться таким образом, чтобы АС определяемого вещества отчетливо отделялся от шума. Наиболее эффективны методы анализа, где зависимость АС от количества определяемого вещества - линейная.

#### **5. Расчёт результатов анализа.**

Исходя из интенсивности аналитического сигнала  $A$ , определяют количество  $n$ , массу  $m$  или концентрацию  $C$  определяемого вещества в пробе с помощью **уравнения связи**:

$$A = Kn(m, C)$$

В уравнении связи коэффициент пропорциональности  $K$  называют **чувствительностью (коэффициентом чувствительности)** метода. Чем больше  $K$ , тем меньшую величину содержания можно установить этим методом.

Математическую функцию, отражающую зависимость  $A$  от  $m, n, C$  называют **градуировочной функцией**, а ее графическое изображение – **градуировочным графиком** (рис.2).

Если градуировочная функция линейна, то  $K$  находится как тангенс угла наклона  $\alpha$  градуировочного графика к оси абсцисс. При нелинейной функции чувствительность находят как первую производную от  $A$  при значениях  $n(m, C)$ , отвечающих участку градуировочного графика, близкого к линейному:

$$K = \frac{dA}{dN} = \frac{\Delta A}{\Delta N} = \frac{A_2 - A_1}{N_2 - N_1}$$

Числовые значения разделяются на **точные и приближенные**. К точным можно отнести, например, число взятых проб, число выполненных анализов, а к приближенным – измеренные или рассчитанные массу, объём.

**Значащими цифрами** приближенного числа называют все его цифры, кроме нулей, стоящих слева от запятой и справа от запятой. Точность вычислений определяется требованиями соответствия ГОСТ, ОСТ или ТУ. Если погрешность вычислений не оговорена заранее, то концентрация вычисляется до 4 значащей цифры после запятой, масса – до 4 десятичного знака после запятой, массовая доля – до сотых долей.

Точность измерительных приборов ограничена, поэтому искомая величина должна ей соответствовать. Например, точность аналитических весов составляет  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  г,

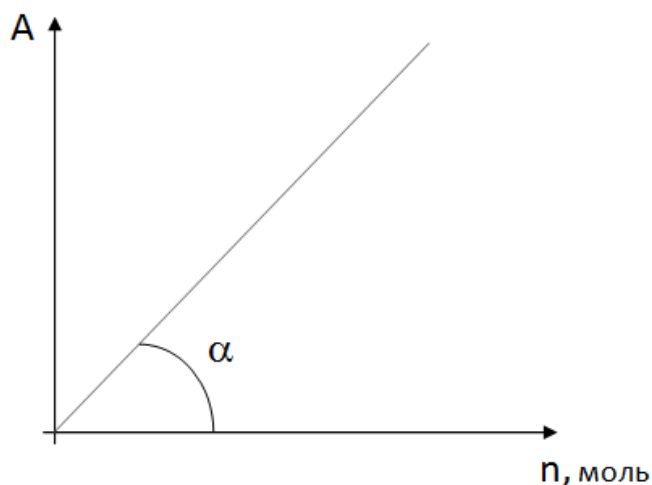


Рис.2. Градуировочный график зависимости  $A = f(n)$

соответственно, значения массы в граммах могут составлять 4 или 5 знаков после запятой.

В случае необходимости цифры округляют по следующим правилам:

1) Последнюю цифру, если она  $\leq 4$ , отбрасывают; если  $> 5$ , добавляют единицу к предыдущей; если равна 5, то в случае четной цифры перед ней, её отбрасывают, а предыдущую оставляют неизменной, в случае нечетной цифры перед ней её отбрасывают, а к предыдущей добавляют единицу. Например,  $4,56 \approx 4,6$ ;  $4,54 \approx 4,5$ ;  $4,25 \approx 4,2$ ;  $4,35 \approx 4,4$

2) В суммах и разностях приближенных чисел сохраняют столько десятичных знаков, сколько их было в числе с наименьшим их числом, а при делении и умножении – столько, сколько их необходимо для данной измеряемой величины. Например, значение массы должно составлять число с точностью до  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  г.

3) При возведении в степень в результате берется столько же значащих чисел, сколько их было у возводимого в степень числа.

#### **6. Математическая обработка результатов анализа.**

На любом этапе анализа могут быть допущены неточности, которые называются **погрешностями**. Поэтому наиболее точным является анализ с наименьшим количеством этапов.

**Погрешность** – это отклонение результата  $x_i$  от истинного значения измеряемой величины  $\mu$ .

**Абсолютная погрешность**  $\Delta x_i$  рассчитывается по формуле  $\Delta x_i = x_i - \mu$ . **Относительная погрешность**  $K$  рассчитывается по формуле  $K = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\%$ .

Погрешности результатов количественного анализа подразделяют на **грубые (промахи), систематические** и **случайные**. На их основе проводят оценку качества результатов анализа. Параметрами качества анализа являются: **правильность, точность, воспроизводимость, надёжность**. Результат анализа считается **правильным**, если у него нет грубой и систематической погрешности, а кроме того, если случайная погрешность сведена к минимуму – **точным**, соответствующим истинному. Для получения точных результатов количественное определение повторяют несколько раз.

**Грубые погрешности (промахи)** – погрешности, которые приводят к резкому отличию результата анализа при повторных измерениях. Причиной промахов являются грубые ошибки аналитиков, например, неправильные вычисления, измерения, потеря части пробы и т.д. Промахи определяют с помощью **-критерия**. Для его вычисления результаты серии измерений расставляют в ряд от минимального к максимальному  $x_1, x_2 \dots x_{n-1}, x_n$ . Сомнительным обычно является первый или последний результат в этом ряду.  $Q$  - критерий вычисляют по формуле:  $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ .

Для выявления промаха рассчитанное значение  $Q$  сравнивают с табличным критическим значением  $Q_{\text{табл}}$ . Если  $Q > Q_{\text{табл}}$ , то результат отбрасывают, считая промахом.

**Систематические погрешности** – погрешности, приводящие при повторном измерении к отклонению от истинного значения на одну и ту же положительную или отрицательную величину. Причиной систематических погрешностей являются неправильная **калибровка (настройка) прибора**, примеси, неправильный выбор реактивов, индивидуальные особенности аналитика и т.д. Для устранения систематических погрешностей используют следующие способы: проведение анализа различными по природе методами, отработка методики анализа на стандартных образцах, где содержание исследуемого вещества известно заранее.

**Случайные погрешности** – это погрешности, которые невозможно учесть и которые ведут к незначительным отклонениям результатов измерений, например колебания напряжения в электросети, настройка аналитика и т.д. Случайные погрешности влияют на **воспроизводимость** результатов, то есть получение близких или одинаковых результатов при повторных

определениях. Количественной характеристикой воспроизводимости является **стандартное отклонение  $S$**  от среднего или истинного результата, которое рассчитывается для малой выборки (до 10 измерений) по формуле:  $S = \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}$ , где  $\bar{x}$  - среднее значение,  $n$  - число измерений. **Воспроизводимость** оценивают в процентах по величине относительного стандартного отклонения по формуле:  $\Delta S = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$ . При  $\Delta S = 1-5\%$  воспроизводимость считается хорошей, при 5-10% - удовлетворительной, свыше 10% - плохой.

**Надёжность метода** оценивают исходя из доверительных границ результата анализа, то есть границ интервала, в котором с заданной вероятностью можно обнаружить истинное значение результата измерения. Обычно в эксперименте доверительная вероятность принимается равной 95%. Она учитывает случайные погрешности эксперимента.

### Контрольные вопросы

1. Перечислите основные этапы анализа.
2. Как происходит отбор и усреднение пробы? Что такое навеска?
3. Для чего производится разложение (вскрытие) пробы? Какими методами это достигается?
4. В каких случаях в ходе анализа производится разложение, концентрирование компонента или выделение его из смеси? Какие методы при этом используются?
5. Что такое аналитический шум (фон)? Какие методы являются более эффективными?
6. На чём основан расчёт результатов анализа? Что такое уравнение связи, градуировочная функция? Для чего используется градуировочный график? Как определить коэффициент чувствительности метода? Приведите пример.
7. Какие числовые значения являются точными, а какие приближенными? Что такое значащие цифры?
8. Перечислите правила округления чисел.
9. Что такое погрешность? Дайте определение абсолютной и относительной погрешности.
10. Что такое грубая погрешность и чем она обусловлена? Как можно выявить грубую погрешность?
11. Что такое систематическая погрешность? Чем она обусловлена и чем её можно устранить?
12. Чем обусловлена случайная погрешность? Что такое воспроизводимость и надёжность метода?

### 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### 3.1. Классификация физико-химических методов анализа

Физико-химические методы анализа (ФХМА) основаны на использовании зависимости физических свойств веществ (например, светопоглощения, электрической проводимости и т.д.) от химического состава вещества. ФХМА в некоторой литературе называют *инструментальными методами анализа*, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. При использовании ФХМА для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит энергетическое изменение составляющих его частиц (молекул, атомов, ионов), которое выражается в изменении того или иного свойства (окраски, электропроводности, магнитных свойств и т.д.). Регистрируя это свойство как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта и его структуре. Исходя из вида энергии возбуждения, условно методы ФХМА можно классифицировать на несколько видов (таблица 1).

Таблица 1. Классификация физико-химических методов анализа

Группа методов	Энергия возбуждения	Измеряемое свойство	Методы анализа
Спектральные методы	Энергия электромагнитного излучения	Длина волны и интенсивность спектральных линий	Оптические методы (ИК - спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминесцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия
Хроматографические	Энергия физических и химических взаимодействий	Электропроводность, теплопроводность	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гелепроникающая, тонкослойная хроматографии
Электрохимические	Энергия электрохимической реакции	Напряжение, сила тока, потенциал, диэлектрическая проницаемость, количество электричества	Потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия, электрогравиметрия, вольтамперометрия, полярография

По сравнению с другими методами анализа, ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоемкостью. Они позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца. Качественно содержание веществ методами физико-химического анализа определяют по регистрируемым аналитическим сигналам, сравнивая их с аналитическими сигналами стандартных образцов.

По способам количественного определения содержания веществ методы физико-химического анализа разделяют на *прямые* и *косвенные*. В прямых методах содержание вещества находят непосредственно по интенсивности измеренного аналитического сигнала через уравнение связи. В

косвенных методах измеренная интенсивность аналитического сигнала связана с величиной в уравнении связи опосредованно.

Методы ФХМА также разделяют *эталонные* и *безэталонные* методы анализа. В *безэталонных* метода анализа можно исходя из интенсивности аналитического сигнала произвести расчёт количества определяемого вещества, используя лишь табличные величины и известные формулы. Безэталонных методов очень мало, так как анализ представляет собой систему сложных процессов, где невозможно учесть влияние множества факторов на результат анализа. В связи с этим при анализе пользуются приёмами, позволяющими экспериментально учесть все эти явления. В случае *эталонных* методов анализа для определения содержания исследуемого вещества в образце используют *эталонны* – образцы веществ или материалов с точно известным содержанием компонентов. Эталонны могут быть изготовлены промышленным способом (*стандартные образцы, стали-нормали*) или изготавливаться в лаборатории непосредственно перед анализом (*образцы сравнения*). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примеси составляют менее 0,05%), то их называют *стандартными веществами*.

### 3.2. Количественные методы определения содержания веществ

Количественное содержание веществ с использованием ФХМА производится несколькими способами. Наиболее распространёнными, применимыми для линейной градуировочной функции, являются:

#### 1) Метод градуировочной функции (стандартных серий).

Из стандартных веществ или образцов готовится ряд растворов, содержащих различные, точно известные количества  $n$  определяемого компонента (стандартную серию). У приготовленных растворов измеряется аналитический сигнал  $A$ , после чего строится градуировочный график (рис 2), по которому определяют коэффициент чувствительности  $K$ :

$$A = Kn$$

Затем измеряется интенсивность аналитического сигнала в исследуемом объекте, а количество исследуемого вещества вычисляется с помощью уравнения связи или непосредственно по градуировочному графику.

#### 2) Метод сравнения (стандартов).

Сначала определяют аналитический сигнал стандартного образца, в котором известно содержание определяемого компонента и получают уравнение связи:

$$A_{ст} = Kn_{ст}$$

Затем экспериментально определяют аналитический сигнал в анализируемой пробе  $A_x$ , который будет выражаться аналогичным уравнением связи:

$$A_x = Kn_x$$

Так как коэффициент чувствительности одинаков для стандарта и для анализируемой пробы, делением первого уравнения на второе его исключают из расчетов.

$$\frac{A_{ст}}{A_x} = \frac{n_{ст}}{n_x}$$

Отсюда вычисляют содержание исследуемого компонента в пробе:

$$n_x = n_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$$

#### 3) Метод стандартных добавок.

Сначала получают аналитический сигнал для исследуемого образца  $A_x$ . Он вычисляется по уравнению связи:

$$A_x = Kn_x$$

Затем к навеске образца добавляют известное количество определяемого компонента и, проведя повторный анализ, получают новый аналитический сигнал:

$$A_{x+\text{доб}} = K(n_x + n_{\text{доб}})$$

Делением первого уравнения на второе исключают  $K$  и получают содержание компонента в пробе:

$$n_x = \frac{n_{\text{доб}}A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x}$$

### Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте физико-химические методы анализа. Почему их называют инструментальными?
2. Приведите классификацию ФХМА исходя из энергии возбуждения, приведите примеры.
3. Каковы преимущества ФХМА?
4. Что такое прямые и косвенные методы анализа?
5. Какие методы анализа можно отнести к эталонным или безэталонным методам?
6. Что такое эталоны? Какого вида они бывают? В каких случаях они используются?
7. Перечислите количественные методы определения содержания веществ.
8. В чём заключается метод градуировочной функции (стандартных серий)?
9. Как рассчитать содержание компонента по методу стандартов?
10. Опишите метод определения количественного содержания вещества по стандартным добавкам.

## 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 4.1. Спектры и их характеристики

К спектральным методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается энергетическими переходами, которые регистрируются в виде спектра. **Спектр** – это упорядоченное по длинам волн электромагнитное излучение, испускаемое, поглощаемое или рассеиваемое веществом. Возникающий при этом сигнал несёт информацию о качественном и количественном составе вещества. Частота (или длина волны) показывает состав определяемого вещества, а интенсивность этого сигнала – его количественную составляющую.

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. Его можно рассматривать и как поток дискретных частиц (квантов), и как волновой процесс. Одной из характеристик электромагнитного излучения является частота  $\nu$ . Она показывает число колебаний электрического поля в 1 с и измеряется в Гц. ( $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$ ). Длина волны  $\lambda$  показывает расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная величина, измеряемая в м. Энергия электромагнитного излучения определяется длиной его волны и рассчитывается по формуле:

$$E = h\nu$$

где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки: гамма-, рентгеновское, ультрафиолетовое (УФ), инфракрасное (ИК), видимое излучение, микро- и радиоволновый диапазон (рис. 3). Каждый аналитический метод, как правило, охватывает только часть спектра. Между областями спектров нельзя выделить каких-либо чётких границ. Наиболее чёткие границы имеет видимое излучение, его диапазон составляет 400-700 нм. В разных областях спектра используются разные единицы измерения, например, в области микро- и радиоволн используют кГц, в то время как ИК-излучение более удобно измерять в единицах длины волны.

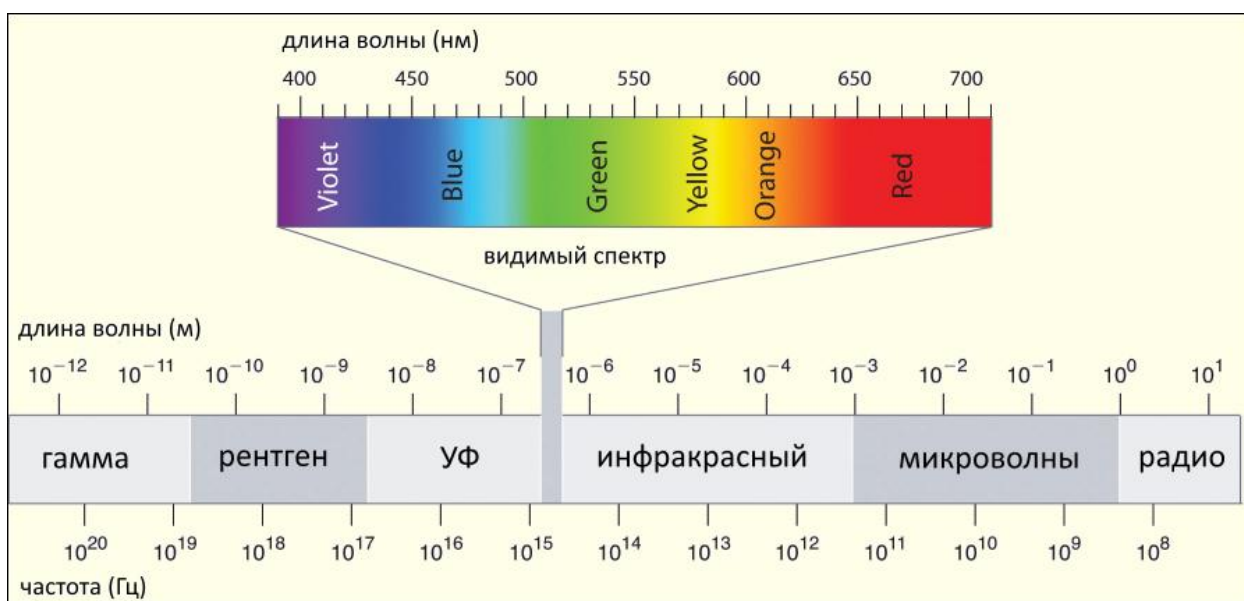


Рис. 3. Спектр излучения по длинам волн.



Поток фотонов одинаковой частоты называют *монохроматическим излучением*, разной частоты – *полихроматическим*. Например, излучение от раскаленных тел или солнечный свет являются полихроматическими.

При прохождении излучения через прозрачный слой твёрдого тела, жидкости или газа, в веществе происходит селективное поглощение излучения с определенными частотами.

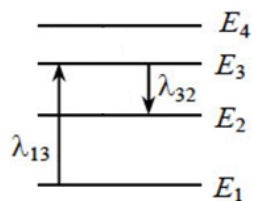


Рис. 4. Электронные переходы в атомах

Электромагнитная энергия передается атомам или молекулам поглощающего вещества, в результате чего они переходят в возбуждённое состояние. В этом состоянии происходит переход электронов на более высокий энергетический уровень.

Атомы не могут долго находиться в возбуждённом состоянии, поэтому через достаточно короткое время происходит переход электронов на уровни с низкой энергией, что сопровождается испусканием излучения с определённой длиной волны.

Совокупность фотонов, испускаемых или поглощаемых при каком-либо электронном переходе атома и создающая излучение определённой длины волны, называется *спектральной линией*. Совокупность спектральных линий данного атома образует его спектр.

При переходе электронов на более высокий энергетический уровень ( $E_1 \rightarrow E_3$ ) происходит поглощение излучения с определённой длиной волны ( $\lambda_{13}$ ). При переходе электронов на низший энергетический уровень ( $E_3 \rightarrow E_2$ ) испускается излучение с характерной длиной волны ( $\lambda_{32}$ ) (рис.4). Такие переходы характеризуются *спектрами поглощения и испускания* соответственно. Спектральный анализ можно проводить по любому типу спектров. Первый удобен для анализа материалов, где легко вызвать возбуждение атомов анализируемых веществ, например, в металлах и газах; второй удобен в том случае, если трудно вызвать возбуждение составляющих веществ, например, в растворах.

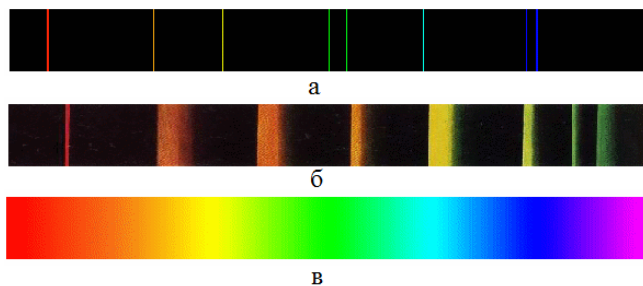


Рис. 5. Виды спектров: а – линейчатый; б – полосатый; в – сплошной.

Спектры испускания (*эмиссии*) делятся на *сплошные, полосатые и линейчатые* (рис.5). Сплошные или непрерывные спектры содержат все длины волн в определенном интервале. Их испускают раскаленные твёрдые или жидкие тела. Полосатые спектры возникают при излучении

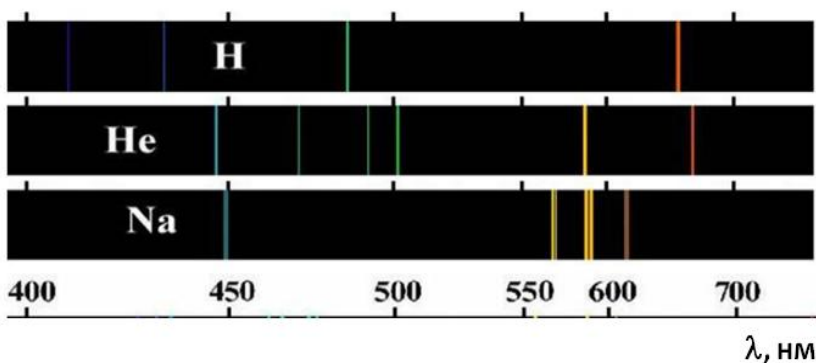


Рис. 6. Расположение спектральных линий в спектрах атома натрия, гелия и водорода.

ионизированных и неионизированных молекул, состоящих из двух или более атомов, если молекулы удалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют друг с другом. Линейчатые спектры имеют атомы или ионы, которые находятся на больших расстояниях друг от друга, например, газы и пары металлов (рис.6).

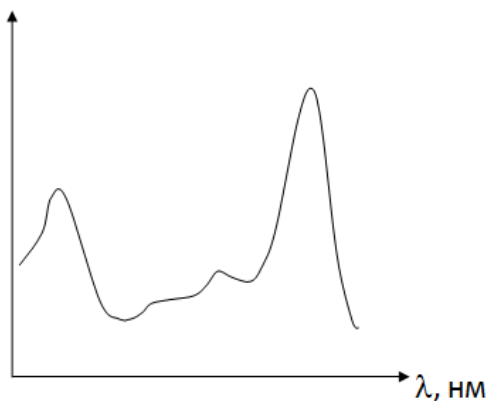


Рис. 7. Спектр молекулы хлорофилла

Энергетическое состояние молекулы сложнее, чем атома. Наряду с движением электронов вокруг ядер, происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекул как целого. Поэтому энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий. Наибольший вклад в полную энергию молекулы вносит энергия электронных переходов, наименьший – энергия вращения молекул. Также как и атом, молекула может существовать только в определённых энергетических состояниях. При получении энергии извне молекула переходит с одного энергетического уровня на другой.

Чистых электронных спектров у молекулы нет, так как при изменении энергии молекулы происходит изменение энергии колебаний и вращений, что позволяет говорить лишь об электронно-колебательно-вращательных переходах. Число возможных переходов у молекул достаточно велико, поэтому спектры молекул, как правило, сложнее и состоят из большого количества спектральных линий в оптическом (видимом) диапазоне (рис.7).

Спектральные методы, основанные на ИК-, УФ-излучении, а также излучении видимого диапазона называют **оптическими методами анализа**. В зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал, спектральные методы разделяют на атомные и молекулярные методы. Методы, основанные на получении и изучении спектров испускания (эмиссии), называются эмиссионными, спектров поглощения (абсорбции) – абсорбционными, рассеяния – методами рассеяния, а преломления – рефракционными.

## 4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия

### 1. Сущность метода.

Атомно-эмиссионный анализ основан на качественном и количественном определении атомного состава вещества путем изучения эмиссионных спектров атомов, входящих в его состав. В данном методе используется термическое возбуждение атомов. Анализируемая проба вносится в источник возбуждения спектрального прибора. Там она подвергается сложным процессам плавления, испарения, диссоциации молекул, ионизации атомов и их возбуждения.



Рис. 8. а) атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой; б) пламенный фотометр; в) ИК-Фурье спектрометр.

Возбуждённые атомы и ионы через определенное время возвращаются в основное состояние, испуская излучение определенной длины волны. Это приводит к появлению спектральной линии. Расположение спектральных линий в спектре является характерным для определённого атома или иона. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют с эталонными линиями для разных элементов, а для количественного анализа измеряют интенсивность спектральных линий. Анализ проводят с помощью приборов, которые называются **атомно-эмиссионными спектрометрами** (рис.8).

## 2. Принципиальное устройство приборов.

Основными узлами приборов в атомной эмиссионной спектроскопии являются: 1) источник возбуждения (атомизации); 2) спектральный прибор; 3) блок регистрации излучения.

**Источниками атомизации и возбуждения молекул** могут служить:

1) **Пламя.** Раствор пробы распыляется в пламя, температура которого зависит от состава горючей смеси. Пламя обычной газовой горелки даёт температуру около 900 °С, при которой возбуждаются лишь атомы щелочных и щелочноземельных металлов (рис.9). Смесь воздуха с водородом обеспечивает температуру около 2100 °С, водорода с кислородом – 2800 °С, водорода с ацетиленом – 3000 °С, что позволяет определить около 40 элементов. Атомно-эмиссионная спектроскопия с использованием пламени называется **пламенной фотометрией**. Метод широко используется для анализа природных вод, почв, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов.

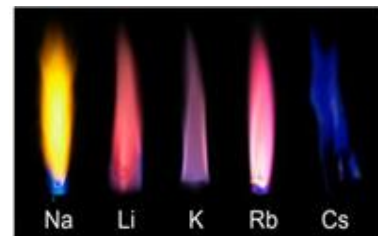


Рис. 9. Окраска пламени щелочных и щелочноземельных металлов.

2) **Электрическая дуга.** Дуговой электрический разряд позволяет создать более высокую температуру – 3000 °С. Разряд возникает в промежутке между двумя электродами, которые обычно изготавливаются из графита. При этом пробу превращают в порошок, помещают в углубление одного из электродов. При горении дуги электроды раскаляются, проба испаряется, и происходит возбуждение вещества. Недостатком такого метода возбуждения является сплошной фон в спектре из-за свечения электродов и значительное разрушение анализируемого образца.

3) **Искра.** Для получения искры используют специальные искровые генераторы, где достигается температура 7000 – 12000 °С, и происходит возбуждение всех элементов. Недостаток этого способа - малая длительность искрового разряда, которая снижает чувствительность по сравнению с дуговым методом. Однако отсутствие фона обеспечивает большую точность результатов. При искровом методе возбуждения образец практически не разрушается. Это нашло свое применение в криминалистике. Этим методом можно провести анализ поверхности металлов и сплавов.

4) **Индуктивно связанная плазма.** В плазменной горелке температура составляет 5000-10000 °С. В горелку подаётся проба в виде аэрозоля, которая при этой температуре испаряется, ионизируется, атомизируется, затем происходит возбуждение образовавшихся атомов и ионов. Недостатком этого способа является необходимость перевода пробы в раствор и высокая стоимость оборудования.

**Спектральный прибор** (рис.10) состоит из входной щели *S*, куда поступает излучение от образца. Такое излучение является немонахроматическим и представляет собой непрерывный спектр. Проходя через коллиматор *Л1*, оно преобразуется в параллельный пучок лучей света. Далее полученный спектр необходимо разложить на монохроматические составляющие в целях определения положения спектральных линий определяемых элементов по длинам волн.

Для этого пучок света направляется на диспергирующий элемент  $P$ , где происходит монохроматизация излучения. Для **грубой монохроматизации** излучения используют светофильтры, то есть устройства, изменяющие спектральный состав или энергию падающего на него излучения. Для **полной монохроматизации** излучения

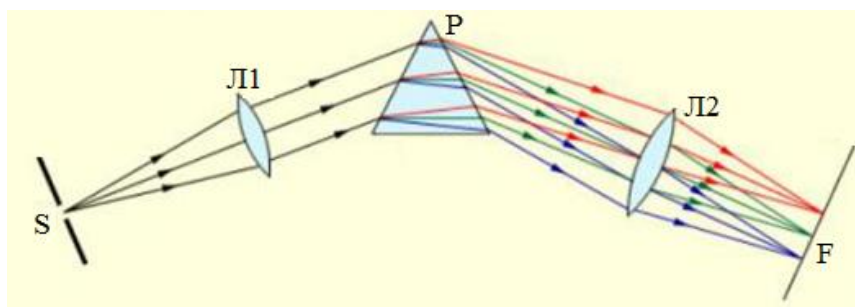


Рис. 10. Устройство спектрального прибора.

используют спектральные приборы, где с помощью диспергирующего элемента пучок неразложенного излучения преобразуется в совокупность пучков различных длин волн. Эта часть прибора определяет его разрешающую способность (способность давать отдельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн). В качестве диспергирующего элемента используются призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Призмы для спектральных приборов изготавливают из стекла или кварца. Для работы в видимой области спектра и ИК-диапазоне используются стеклянные призмы, для УФ-диапазона – кварцевые. Дифракционные решетки имеют преимущества перед призмами – у них выше разрешающая способность и шире диапазон исследования (от 200 до 1000 нм). После разложения излучения в линейчатый спектр объектив камеры Л2 фокусирует излучения разных длин волн в различных местах фокальной плоскости F.

**Регистрация спектров** осуществляется разными способами:

1) **Визуальный.** Глаз человека чувствителен к свету в области спектра примерно 400-760 нм и может установить равенство или неравенство интенсивностей световых потоков одного цвета. В приборах для визуального анализа (стилоскопах) можно сравнивать на глаз интенсивность линий спектра пробы с интенсивностью линий элемента-стандарта. Отыскав совпадающие по интенсивности линии и зная содержание элемента в стандартном образце, оценивают содержание элемента в пробе. Такой метод применяется для полуколичественного анализа сталей.

2) **Фотографический.** После разложения излучения по длинам волн оно направляется на фотопластинку. При освещении кристаллы бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки превращаются в металлическое серебро, и фотопластинка чернеет. После проявления и закрепления на фотопластинке остаётся изображение спектра в виде спектральных линий одинаковой высоты, но с разной степенью почернения, которая определяется интенсивностью светового потока. Почернение аналитических линий на проявленной фотопластинке измеряют с помощью вспомогательного прибора – микрофотометра. Достоинствами фотографической регистрации спектров являются высокая чувствительность, достаточно широкий спектральный интервал, возможность хранить фотографии спектров и в случае необходимости проводить повторные измерения. К числу недостатков фотопластинок следует отнести неравномерность их эмульсии, приводящую к дополнительным погрешностям анализа, а также длительность и трудоёмкость обработки фотоматериалов.

3) **Фотоэлектрическая регистрация.**

Устройствами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлементы, фотоумножители, фотодиоды. Световой поток аналитической спектральной линии определяемого элемента преобразуется с помощью ФЭУ в электрический сигнал. Световой поток, попадая на фотокатод

ФЭУ, вызывает эмиссию электронов, и в цепи возникает электрический ток. Величина напряжения при этом пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе. Преимуществом такого способа регистрации сигнала является то, что процесс полностью автоматизирован. Приборы для одновременного определения нескольких элементов с использованием фотоэлектрической регистрации называются квантометрами или полихроматомами. Одновременно ими можно определять до 35 элементов, время анализа составляет несколько минут.

### **3. Качественный анализ.**

Качественный анализ основан на способности каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. В спектре пробы проводят идентификацию спектральных линий, устанавливают их длину волны и принадлежность к тому или иному элементу. Однако общее количество линий может быть очень велико (например, в спектре железа около 5000 линий). Поэтому для качественного анализа используются *аналитические (последние) линии*. При разбавлении пробы они исчезают из спектра последними. Эти линии хорошо известны, их длины волн и интенсивности можно посмотреть в специальных атласах.

Для расшифровки спектра и определения длины волны линии используются спектры сравнения. Как правило, таким спектром служит спектр железа, где длины волн спектральных линий хорошо известны. Эталонный спектр, на котором нанесены линии других элементов, совмещают с анализируемым спектром и проводят идентификацию элемента (см. приложение 2). Для надёжной идентификации элемента необходимо установить в спектре пробы наличие нескольких линий, совпадающих по длине волны и интенсивности с линиями эталона. Отсутствие последних линий в спектре определяемого элемента гарантирует его отсутствие в пробе, однако наличие последней линии в спектре ещё не говорит о его присутствии, так как это может быть эффектом наложения спектральных линий. Качественный АЭА позволяет установить наличие более 80 элементов с пределом обнаружения от 0,1 до 0,00001%.

### **4. Количественный анализ**

Качественный спектральный анализ по сути является полуколичественным анализом, так как наличие в спектре спектральных линий связано с концентрацией определяемого элемента. Для полуколичественного определения используют следующие методы:

1) **Метод сравнения.** По интенсивности линий определяемого компонента и линии-образца определяют содержание компонента в пробе. Например, для определения Ni в стали используют линии: линию никеля - 471,44 нм, линию железа (для сравнения) – 471,03 нм. При содержании никеля менее 1,5% интенсивность линии железа больше; при содержании никеля, равном 1,5% интенсивности линий одинаковы; при содержании никеля более 1,5% интенсивность линии никеля больше интенсивности линии железа.

2) **Метод исчезновения линий.** Основан на том, что число линий в спектре элемента зависит от его концентрации в пробе. Установив наличие определённого числа линий в спектре элемента, можно определить его концентрацию (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость концентрации олова в сплаве от числа линий в спектре.

Концентрация Sn в сплаве	Число наблюдаемых линий
0,1	5
0,01	3
0,003	2
0,0001	1

Интенсивность спектральной линии зависит от многих условий: работы источника возбуждения, скорости испарения пробы, источника излучения спектрального прибора и т.д. При случайных изменениях этих условий меняется интенсивность спектральных линий. Поэтому для более точного количественного анализа используют не абсолютную, а относительную интенсивность спектральных линий двух компонентов – определяемого элемента и элемента сравнения. В качестве элемента сравнения при анализе сплавов выбирают один из компонентов пробы, концентрация которого достаточно высока. Например, для определения содержания кобальта в сплаве, где основным компонентом является алюминий, измеряют интенсивности линий кобальта при длине волны  $\lambda_1$  и алюминия при длине волны  $\lambda_2$ . Такие линии называют **гомологическими парами**. Они должны быть близкими по длине волны, по интенсивности и одинаково чувствительны к температуре.

Интенсивность излучения в АЭА определяется числом возбуждённых частиц. При этом интенсивность спектральной линии зависит от температуры возбуждения. Однако не все кванты, испускаемые возбуждёнными атомами, достигают приёмника излучения, так как возможен процесс поглощения квантов невозбуждёнными атомами (самопоглощение). С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает. Поэтому градуировочная функция зависимости интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации  $I = f(C)$  имеет вид:

$$I = aC^b$$

где  $a$  - эмпирический коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждения;  $b$  - коэффициент самопоглощения.

Если концентрация определяемого компонента невелика, то по отношению к нему концентрация элемента сравнения, который является основным компонентом пробы, является постоянной величиной. Например, в сплаве, где содержится 0,1% кобальта и 99% алюминия, концентрацию алюминия можно принять за константу. В таком случае интенсивность его линии также будет являться постоянной величиной  $I_{\text{сравн}} = \text{const}$ . Тогда отношение интенсивности линии определяемого элемента к интенсивности линии элемента сравнения будет выражаться уравнением:

$$\frac{I}{I_{\text{сравн}}} = \frac{aC^b}{I_{\text{сравн}}} = a'C^b$$

Отсюда:

$$\lg \frac{I}{I_{\text{сравн}}} = b \lg C + \lg a'$$

Уравнение показывает, что относительная интенсивность линий гомологической пары линейно зависит от концентрации определяемого вещества.

### 4.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

#### 1. Сущность метода.

При поглощении кванта света атом переходит в возбуждённое состояние. Наиболее вероятен переход электрона на ближайший энергетический уровень, он называется **резонансным**. Если на невозбуждённый атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, то излучение будет поглощаться, а его интенсивность будет уменьшаться. В таком случае аналитический сигнал будет отвечать за число невозбуждённых атомов. Число возбуждённых

атомов не превышает 1-2% от общего количества атомов, поэтому аналитический сигнал в ААС связан с большим количеством частиц и мало подвержен влиянию различных колебаний при работе спектрометра. Для разных химических элементов длины волн резонансного излучения отличаются, поэтому методом ААС при данной длине волны можно определить только один элемент.

## **2. Устройство приборов.**

Атомно-абсорбционный спектрометр (рис. 11) включает следующие блоки: 1) источник излучения; 2) атомизатор; 3) монохроматор; 4) приёмник излучения. Источником излучения является лампа с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Катод лампы изготовлен в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов при электрическом разряде. Для определения элементов с низкими температурами плавления используют графитовые катоды, пропитанные солями этих элементов. Анод, изготовленный из металла, помещают рядом с катодом и заключают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. Пары материала катода попадают при электрическом разряде в плазму, и происходит резонансное излучение данного элемента. Для определения некоторых элементов используются лампы с СВЧ-возбуждением. В качестве атомизатора используется пламя горелки, где при температуре 2000-3000 °С происходит испарение и атомизация пробы. Вместо горелки может быть использован электротермический атомизатор, в котором проба в виде порошка или раствора нагревается и испаряется за счёт электрического тока. Такой атомизатор позволяет исследовать малые дозы проб, повышает точность определения и снижает предел обнаружения. В качестве монохроматизаторов используют призмы или дифракционные решетки. Во всех приборах ААС используется фотоэлектрическая регистрация спектров.



Рис. 11. Атомно-абсорбционный спектрометр

## **3. Количественный анализ.**

При прохождении через пламя с образцом интенсивность резонансного излучения уменьшается по экспоненциальному закону в зависимости от длины оптического пути и концентрации вещества:

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc$$

где  $I_0$  - интенсивность резонансного монохроматического излучения;  $I$  - интенсивность излучения, прошедшего через образец;  $l$  - толщина светопоглощающего слоя (пламени) или длина кюветы;  $C$  - концентрация;  $k$  - коэффициент поглощения.

Из этого закона можно выразить величину  $A$ , называемую *оптической плотностью*:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Таким образом, наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества, которая нарушается в случае нестабильности работы источника возбуждения или

неполной монохроматизации излучения. Для количественного определения в ААС используется метод градуировочного графика и метод добавок.

ААС применяют для анализа металлов, сплавов, продуктов гидрометаллургической переработки руд, анализа почв, удобрений, растений, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, парфюмерной и косметической продукции; метод применяют также в клинических и биохимических анализах. Предел обнаружения для большинства элементов достигает  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  %, при этом расходуется от 0,1 до нескольких миллилитров анализируемого раствора. Относительная погрешность метода изменяется в пределах от 3 до 10 %. Методом ААС не определяются элементы, резонансное излучение которых лежит в далёком УФ-диапазоне (галогены, углерод, фосфор и т.д.).

#### 4.4.Молекулярно-абсорбционный анализ

##### 1. Сущность метода.

Молекулярно-абсорбционный анализ основан на поглощении излучения молекулами анализируемого вещества или сложными ионами. В зависимости от типа излучения молекулярно-абсорбционный анализ разделяют на три типа:

- 1) *УФ - спектроскопия* (излучение длиной волны  $\lambda = 180-400$  нм)
- 2) *Спектроскопия видимой области* (видимый свет  $\lambda = 400-760$  нм)
- 3) *ИК-спектроскопия* (излучение инфракрасной области спектра)

Совокупность методов молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой области спектра называют **фотометрией**. Когда определение проводят в видимой области спектра, используют термин **фотоколориметрия**, так как при этом используются окрашенные вещества.

Классификация фотометрических методов:

- 1) *Колориметрия* (исследование проводят в видимой области спектра со светофильтром или без него, способ регистрации светопоглощения – визуальный).
- 2) *Фотоколориметрия* (исследование проводят в видимой области спектра с использованием светофильтров, способ регистрации – фотоэлектрический).
- 3) *Спектрофотометрия* (область спектра – видимая или УФ, в качестве монохроматора используются дифракционные решётки и призмы, способ регистрации – фотоэлектрический).

##### 2. Устройство приборов.

В промышленности выпускают приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры (рис. 12), где используют различные комбинации источников света, монохроматоров и приёмников излучения. Фотометрические методы очень распространены, так как обладают высокой чувствительностью, могут использоваться для определения почти всех элементов как при больших концентрациях определяемого компонента в пробе (20-30%), так и в случае микроколичеств ( $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  %). Для проведения анализа используют растворы веществ, которые наливают в кюветы, изготовленные преимущественно из кварцевого стекла (рис.13). Блок-схема прибора для измерения поглощения излучения представлена на рис.14. Немонохроматизированное излучение от источника *I*



Рис. 12. Спектрофотометр УФ- и видимого диапазона.



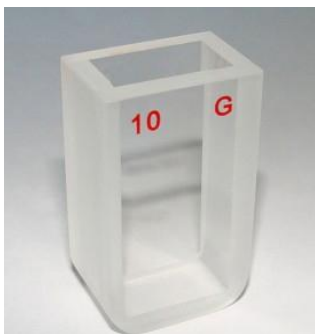


Рис. 13. Кварцевая кювета.

проходит через монохроматор 2, где преобразуется в монохроматическое. Монохроматическое излучение проходит через кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения 3, в результате чего происходит поглощение излучения. Соотношение интенсивностей падающего и прошедшего через кювету излучения измеряется приёмником излучения 4, а затем подаётся на регистрирующее устройство 5.

Схема прибора может быть одно- и двухлучевая (рис.15). При однолучевой схеме монохроматическое излучение поочередно проходит через кюветы с раствором сравнения (в качестве него может выступать чистый растворитель) и с исследуемым раствором. При двухлучевой схеме излучение это происходит одновременно.

### 3. Количественный анализ.

При прохождении излучения через раствор светопоглощающего вещества поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы данного вещества. Понижение интенсивности зависит от концентрации поглощающего вещества и длины пути (длины кюветы), проходимого потоком. Чтобы учесть потери света, прошедшего через раствор, на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через исследуемый раствор и раствор сравнения, в качестве которого может выступать чистый растворитель.

При одинаковой толщине слоя в кюветках из одного материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков света, и уменьшение интенсивности будет зависеть только от концентрации вещества. Отношение интенсивностей пропущенного через исследуемый образец и выходящего потоков света называют *пропусканием* или *коэффициентом пропускания T*.

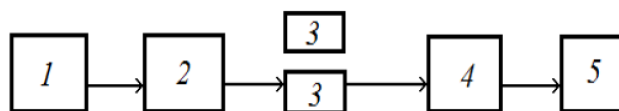


Рис. 14. Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения (1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения; 4 – приёмник излучения; 5 – измерительное или регистрирующее устройство)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

где  $I_0$  - интенсивность потока света до прохождения через раствор,  $I$  - интенсивность потока света, прошедшего через раствор. Пропускание выражают в %. Для абсолютно прозрачных растворов  $T = 100\%$ , для непрозрачных  $T = 0\%$ . Наиболее часто поглощение излучение характеризуют оптической плотностью раствора  $A$ :

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}$$

Для абсолютно прозрачного раствора  $A = 0$ , для абсолютно непрозрачного  $A \rightarrow \infty$ . Оптическая плотность является безразмерной величиной.

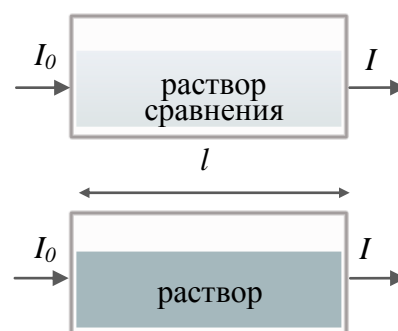


Рис. 15. Схема прохождения Излучения через исследуемый раствор и раствор сравнения.

Уменьшение интенсивности излучения при прохождении его через раствор подчиняется **закону Бугера-Ламберта-Бера**:

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

где  $A_{\lambda}$  - оптическая плотность раствора при данной длине волны  $\lambda$ ;  $\varepsilon_{\lambda}$  - молярный коэффициент поглощения (моль/л) $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $C$  – молярная концентрация раствора, моль/л. Подстрочный индекс  $\lambda$  показывает, что указанные величины относятся к монохроматическому свету с определённой длиной волны.

**Молярный коэффициент поглощения**  $\varepsilon_{\lambda}$  – это оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/л и с толщиной слоя 1 см. Он является индивидуальной характеристикой вещества, зависит от его природы, длины волны монохроматического излучения и не зависит от концентрации вещества и толщины кюветы. Эта величина отражает способность вещества поглощать излучение и достигает значений  $10^5$  (моль/л) $^{-1}$ ·см $^{-1}$ .

Линейная зависимость оптической плотности от концентрации и толщины кюветы не всегда выполняется (рис. 16 а). Закон Бера справедлив только для разбавленных растворов. При высоких концентрациях, больше 0,01 моль/л среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается, поэтому они влияют на поглощающую способность друг друга. Молярный коэффициент поглощения также зависит от показателя преломления среды, который изменяется с ростом концентрации. Также, закон справедлив только для монохроматического излучения с длиной волны  $\lambda$ . Немонохроматичность светового потока связана с несовершенством оптических приборов. Поэтому на практике измерение оптической плотности проводят в максимуме светопоглощения. Это достигается выделением из сплошного спектра узкого участка длин волн. Чем больше степень монохроматизации излучения, тем точнее можно определить концентрацию вещества.

Температура при измерении оптической плотности должна быть приблизительно постоянной. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации выполняется также в том случае, если светопоглощающими центрами являются частицы одного сорта, то есть такие частицы, между которыми отсутствует химическое взаимодействие. Если в процессе измерений протекает химическая реакция, то молярный коэффициент поглощения вновь образующихся и исходных частиц будет не одинаковым. При выполнении закона Бера график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую, проходящую через начало координат, а функция  $A_{\lambda} = f(\lambda)$  имеет один и тот же вид независимо от толщины кюветы и концентрации раствора, сохраняя максимум поглощения (рис. 16 б). Поглощение излучения каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ, поэтому оптическая плотность смеси равна сумме оптических плотностей всех веществ (**закон аддитивности**). Этот закон выполняется в том случае, если поглощение каждого вещества подчиняется закону Бера и если отсутствует химическое взаимодействие в растворе.

Для количественного определения концентрации одного светопоглощающего вещества наиболее часто

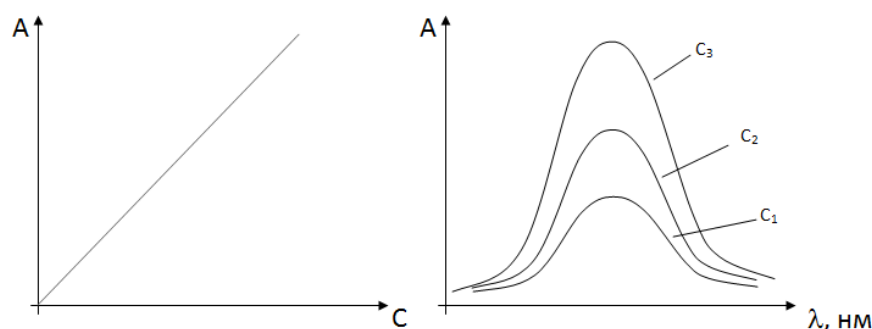
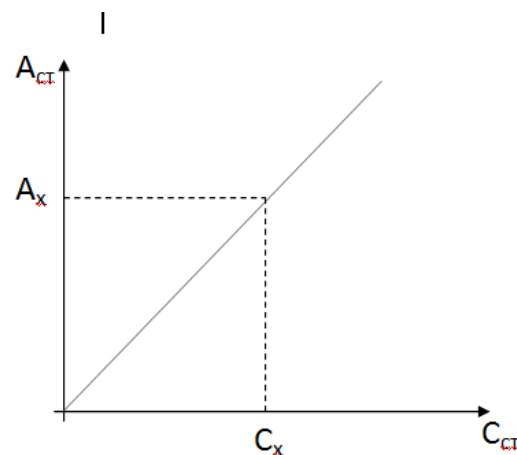


Рис. 16. а) зависимость оптической плотности от концентрации вещества при соблюдении закона Бера; б) спектр поглощения вещества при соблюдении закона Бера  $C_1 < C_2 < C_3$

используются следующие методы:

### 1) Метод градуировочного графика (стандартных серий).

Для анализа готовят серию стандартных растворов определяемого вещества различной концентрации и измеряют их оптическую плотность в одинаковых условиях. По полученным данным строят график зависимости  $A_{ст} = f(C_{ст})$  (рис. 17). Для повышения точности анализа число точек на градуировочном графике должно быть не менее трех-четырех. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора  $A_x$  и по графику находят соответствующее ей значение концентрации  $C_x$ . Интервал концентраций стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала примерно середине этого интервала. Недостатком метода является трудоёмкость приготовления стандартных растворов и влияние посторонних компонентов в исследуемом растворе. Чаще всего метод применяется для стандартных анализов.



### 2) Метод сравнения (метод стандартов)

оптических плотностей стандартного и исследуемого раствора.

Для анализа готовят раствор исследуемой пробы и два-три стандартных раствора с известной концентрацией определяемого компонента. Затем измеряют оптические плотности этих растворов в одинаковых условиях (длина волны, толщина поглощающего слоя). Если оптические плотности анализируемого и стандартного растворов будут близки, то погрешность определения концентрации существенно снижается. Поэтому сначала определяют оптическую плотность исследуемого раствора, а затем подбирают нужную концентрацию стандартного раствора. Метод сравнения используется для единичных анализов и требует выполнения закона Бера. Для определения концентрации компонента в растворе используют формулу:

Рис. 17. Определение концентрации методом градуировочного графика.

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$$

где  $C_x$  и  $A_x$  – концентрация и оптическая плотность анализируемого раствора;  $C_{ст}$  и  $A_{ст}$  – концентрация и оптическая плотность стандартного раствора.

### 3) Метод молярного коэффициента поглощения.

Для анализа готовят серию стандартных растворов, содержащих известное количество определяемого компонента. Затем определяют их оптическую плотность  $A_{ст}$  и для каждого стандартного раствора рассчитывают молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  по закону Бера:

$$\varepsilon = \frac{A_{ст}}{C_{ст} \cdot l}$$

где  $A_{ст}$  – оптическая плотность стандартного раствора с молярной концентрацией  $C_{ст}$ ,  $l$  – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы).

Полученные значения молярного коэффициента поглощения усредняют и в дальнейшем используют для расчётов. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, рассчитывают его концентрацию по закону Бера:

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

где  $C_x$  и  $A_x$  – концентрация и оптическая плотность анализируемого раствора.

#### 4) Метод стандартных добавок.

Этот метод используют для анализа сложных растворов и смесей веществ, так как он позволяет учесть влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора с неизвестной концентрацией  $C_x$ . При выполнении закона Бера она вычисляется по формуле:

$$A_x = \varepsilon_x l C_x$$

Затем в анализируемый раствор добавляют известное количество стандартного раствора определяемого компонента с концентрацией  $C_{ст}$ , повторно измеряют оптическую плотность.

Поскольку содержание определяемого компонента в растворе увеличилось, то оптическая плотность раствора с добавкой  $A_{x+ст}$  будет равна:

$$A_{x+ст} = \varepsilon_x l (C_x + C_{ст})$$

Отсюда получают формулу для расчета концентрации анализируемого раствора:

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

Для повышения точности добавку стандартного раствора делают дважды и полученный результат усредняют.

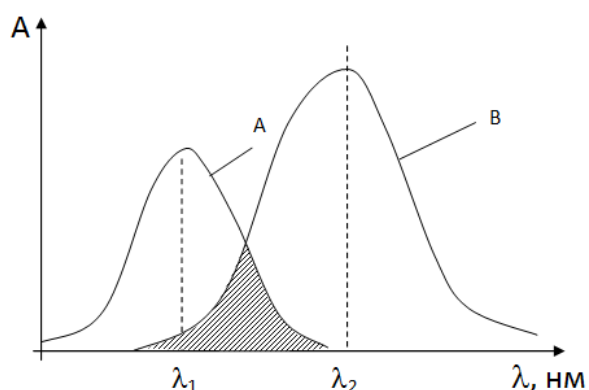


Рис. 18. Спектры поглощения веществ А и В:  
 $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – максимумы поглощения веществ А и В,  
 незаштрихованная область – область поглощения  
 одного из веществ, заштрихованная область –  
 область поглощения обоих компонентов.

Для определения концентраций в смеси светопоглощающих веществ используется следующий способ. В простейшем случае каждое вещество поглощает при разной длине волны, поэтому анализ сводится к определению оптической плотности каждого компонента в отдельности. Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа используют один из методов, основанных на законе аддитивности. В этом случае оптическая плотность смеси равна сумме оптических плотностей всех веществ при данной длине волны.

Длины волн, при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения веществ А и В. Для этого находят области максимального поглощения

компонента при минимальном поглощении другого (рис.18). Молярные коэффициенты поглощения определяются заранее. Например, для смеси веществ А и В можно записать:

$$A_{\lambda_1} = l(\varepsilon_{A\lambda_1} C_A + \varepsilon_{B\lambda_1} C_B)$$

$$A_{\lambda_2} = l(\varepsilon_{A\lambda_2} C_A + \varepsilon_{B\lambda_2} C_B)$$

где  $A_{\lambda_1}$  и  $A_{\lambda_2}$  – оптическая плотность смеси веществ при длине волны  $\lambda_1$  (максимум поглощения вещества А) и при длине волны  $\lambda_2$  (максимум поглощения вещества В);  $\varepsilon_{A\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_{B\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_{A\lambda_2}$ ,  $\varepsilon_{B\lambda_2}$  – молярный коэффициент поглощения веществ А и В при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ;  $l$  – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы), см;  $C_A$  и  $C_B$  – концентрация веществ А и В в смеси, моль/л. Решение этой системы уравнений при  $l = 1$  позволяет определить концентрации веществ:

$$C_A = \frac{A_{\lambda 1} \cdot \varepsilon_{B\lambda 2} - A_{\lambda 2} \cdot \varepsilon_{B\lambda 1}}{\varepsilon_{A\lambda 1} \cdot \varepsilon_{B\lambda 2} - \varepsilon_{A\lambda 2} \cdot \varepsilon_{B\lambda 1}}$$

$$C_B = \frac{A_{\lambda 2} \cdot \varepsilon_{B\lambda 1} - A_{\lambda 1} \cdot \varepsilon_{B\lambda 2}}{\varepsilon_{A\lambda 1} \cdot \varepsilon_{B\lambda 2} - \varepsilon_{A\lambda 2} \cdot \varepsilon_{B\lambda 1}}$$

Если число компонентов в смеси больше двух, то число слагаемых в уравнении увеличивается, и такие системы уравнений решают при помощи вычислительной техники.

### Контрольные вопросы

1. На чём основаны спектральные методы анализа?
2. Спектр и его характеристики: частота, длина волны, диапазон.
3. Что такое монохроматическое и полихроматическое излучение?
4. Спектры поглощения и спектры испускания.
5. Что такое оптические методы анализа? Классификация оптических методов анализа.
6. В чём заключается сущность метода атомно-эмиссионной спектроскопии?
7. Принципиальное устройство приборов для атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС).
8. Источники атомизации и возбуждения, способы регистрации спектров в АЭС.
9. Качественный анализ в АЭС.
10. Количественный анализ в АЭС.
11. Сущность метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).
12. Устройство приборов для ААС и принцип их работы.
13. Количественный анализ в ААС.
14. Классификация методов молекулярно-абсорбционной спектроскопии (МАС).
15. Приборное оснащение и принцип работы в МАС.
16. Количественный анализ в молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Коэффициент пропускания, оптическая плотность. Молярный коэффициент поглощения.
17. Зависимость оптической плотности вещества от концентрации. Оптическая плотность смеси веществ. Закон аддитивности.
18. Метод сравнения (метод стандартов) в МАС.
19. Метод молярного коэффициента поглощения в МАС.
20. Метод градуировочного графика в МАС.
21. Метод добавок в МАС.

## 5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 5.1. Основы хроматографии

#### 1. Сущность метода.

**Хроматография** – метод анализа и разделения смеси веществ, позволяющий определять газообразные, жидкие и твёрдые вещества с молекулярной массой от 1 до  $10^6$ . Хроматография применяется также для изучения физико-химических свойств газов и растворов. Этот метод основан на явлении **сорбции** – поглощение вещества твёрдыми или жидкими поглотителями. Поглощаемое вещество называется **сорбатом**, а поглотители – **сорбентами**. В зависимости от типа сорбента процесс сорбции протекает по-разному и разделяется на адсорбцию и абсорбцию. **Адсорбция** – концентрирование вещества на поверхности твёрдого тела (**адсорбента**), **абсорбция** – поглощение вещества объёмом твёрдого вещества или жидкостью (**абсорбентом**) (рис.19). Способность вещества поглощаться поверхностью твёрдого тела называется **адсорбируемостью** и зависит от природы веществ, участвующих в процессе сорбции.

Хроматография основана на разделении компонентов анализируемой смеси между двумя фазами – **подвижной** (ПФ) и **неподвижной** (НФ). Неподвижной фазой обычно является твёрдый носитель или слой жидкости, нанесённый на твёрдое вещество в виде однородной пленки. Твёрдый носитель должен быть инертен по отношению к хроматографируемым веществам, обладать механической прочностью, стабильностью при повышенных температурах, иметь

поверхность с одинаковыми размерами и формой пор. В качестве твёрдых носителей чаще всего используют хроматоны, хромосорбы, цеолиты, тефлон, стеклянные шарики и т.д. (рис. 20). Подвижной фазой (**элюентом**) является какой-либо растворитель или **газ-носитель**, инертный по отношению к компонентам смеси.

Для разделения разных молекул в смеси НФ должна обладать хотя бы одним из свойств: 1) физически взаимодействовать с веществами из анализируемой смеси; 2) химически взаимодействовать с веществами из анализируемой смеси; 3) растворять разделяемые вещества; 4) иметь пористую структуру и удерживать за счёт пор одни вещества, но не удерживать другие, в зависимости от размера и формы частиц, а также размера своих пор.

Неподвижную фазу обычно помещают в

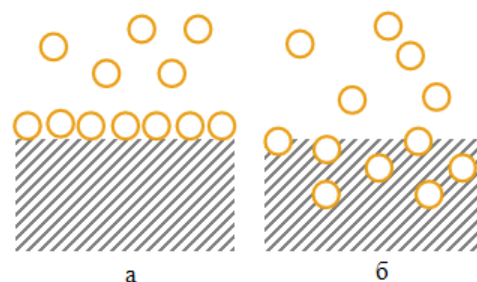


Рис. 19. Типы сорбции: а – адсорбция; б – абсорбция.



Рис. 20. а, б, в – синтетические цеолиты; г – пористая структура цеолита под микроскопом.

**хроматографическую колонку**, которая представляет собой стеклянную или металлическую трубку. В процессе хроматографии анализируемая смесь вместе с ПФ пропускается через колонку, заполненную неподвижной фазой. Подвижная фаза может беспрепятственно проходить через колонку, так как её взаимодействие с неподвижной фазой минимально. Однако при контактировании компонентов смеси с неподвижной фазой происходит физико-химическое взаимодействие. В результате этого движение компонентов смеси через колонку замедляется. Скорость компонентов становится разной, так как их свойства (растворимость, адсорбируемость), а соответственно и энергия взаимодействия с НФ отличаются. Вещества, имеющие высокую адсорбируемость, начинают взаимодействовать с НФ и остаются в верхнем слое колонки; вещества, адсорбируемость которых мала, могут продвигаться дальше и обнаруживаются в среднем или нижнем слое хроматографической колонки. Смесь, получаемая на выходе из колонки в определенный момент времени, имеющая определенный состав, называется **элюатом**. На выходе из колонки собирают элюат и определяют в нём концентрацию компонента. Затем строят график зависимости «концентрация компонента – объём смеси, прошедший через колонку». Такой график называется **хроматограммой** и представляет собой кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу компонентов

## 2. Классификация хроматографических методов анализа.

По агрегатному состоянию хроматографические методы классифицируют следующим образом:

- 1) **Жидкостная хроматография** (в качестве ПФ выступает жидкость) подразделяется на **жидкость-жидкостную** (НФ – жидкость) и **жидкостно-твёрдофазную** (НФ – твёрдое вещество).
- 2) **Газовая хроматография** (в качестве подвижной фазы выступает газ) подразделяется на **газотвёрдофазную** и **газожидкостную** (НФ – твёрдое вещество и жидкость соответственно).

По механизму разделения веществ выделяют основные виды хроматографии:

- 1) **Адсорбционная** (основана на разной адсорбируемости веществ твёрдым адсорбентом).
- 2) **Разделительная** (основана на различной растворимости веществ в НФ или на разной растворимости вещества в НФ и ПФ).
- 3) **Ионообменная** (основана на разной способности веществ к ионному обмену).
- 4) **Осадочная** (основана на различной растворимости веществ, образующихся при химических реакциях компонентов смеси и реактива-осадителя).
- 5) **Гельпроникающая** (основана на разделении веществ путем их фильтрации через пористые материалы (гели) с определённым размером пор).

По технике выполнения хроматография разделяется на:

- 1) **Колоночную** (разделение проводится в хроматографических колонках).
- 2) **Плоскостную** (смесь наносится на плоскую поверхность инертного носителя). Плоскостная хроматография подразделяется на **тонкослойную** и **бумажную хроматографию**).

В колоночном варианте хроматографии используются различные типы хроматографических колонок (рис. 21): 1) **насадочные**; 2) **микронасадочные**; 3) **капиллярные**. Диаметр насадочных

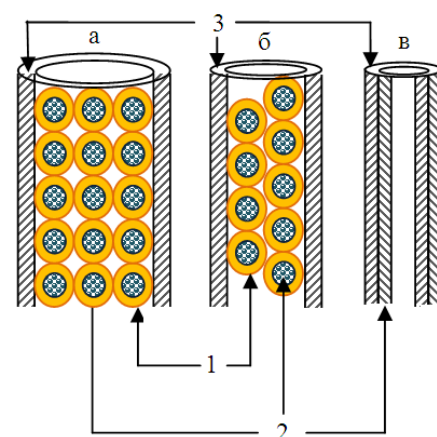


Рис. 21. Типы хроматографических колонок:  
а – насадочная; б – микронасадочная;  
в – капиллярная; 1 – неподвижная фаза;  
2 – твердый сорбент; 3 – стенки колонки.

колонок составляет от 3 до 10 мм, диаметр микронасадочных колонок - 0,8-1 мм; длина колонок – от 0,5 до 5 м. Капиллярные колонки представляют собой трубки диаметром 0,3-0,5 мм и длиной от 20 до 200 м. Функцию твёрдого носителя в капиллярной колонке выполняют её стенки. Наибольшее распространение получили насадочные колонки благодаря простоте заполнения сорбентом. Колонки той или иной формы выбирают в зависимости от размеров оборудования. Используют U- , W-образные колонки, спиральные трубки, прямые колонки. Они могут быть изготовлены из стекла, тефлона, меди, нержавеющей стали.

Колоночная хроматография может проводиться разными методами:

1) *Фронтальный метод*. Это наиболее простой в выполнении метод, основанный на том, что через колонку, заполненную адсорбентом (НФ), непрерывно пропускают смесь компонентов (например, А и В) в каком-либо растворителе Е (ПФ). Скорость продвижения растворителя и компонентов смеси по колонке становится разной из-за явления сорбции. Так как растворитель и компоненты смеси имеют разную адсорбируемость, они будут выходить из колонки в определённой последовательности. Сначала из колонки будет вытекать чистый растворитель, адсорбируемость которого минимальна, затем смесь растворителя и того компонента, адсорбируемость которого ниже (компонент А), и в самом конце – смесь растворителя и обоих компонентов (рис.22 а). Фронтальный метод используется редко, так как не даёт полного разделения компонентов. Этот метод эффективен для очистки технических образцов от примесей при условии, что адсорбируемость компонентов примесей ниже, чем у компонентов образца.

2) *Проявительный (элюентный) метод* позволяет полностью разделить компоненты смеси. Хроматографическую колонку промывают элюентом (растворителем или газом-носителем Е, адсорбируемость которого меньше, чем у других веществ). Затем в колонку вводят порцию исследуемого вещества и продолжают пропускать элюент. При этом вещества в зависимости от их адсорбируемости распределяются по колонке неравномерно (рис.22 б). Проявительный метод получил широкое применение в хроматографии, так как он позволяет выделить компоненты из смеси для дальнейшего анализа.

3) *Вытеснительный метод* основан на том, что после пропускания смеси через колонку её промывают растворителем Е или газом-носителем, который позволяет разделить компоненты смеси. Затем в колонку добавляют раствор вещества D (вытеснитель), адсорбируемость которого выше, чем у всех других компонентов. По мере продвижения по колонке вытеснитель вытесняет компоненты смеси из НФ в порядке возрастания их взаимодействия с НФ. Первым вытесняется компонент А, так как его адсорбируемость наименьшая, затем компонент В и так далее. Вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя, и скорость движения смеси равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества на выходе из колонки чередуются в определённой последовательности (сначала компонент А, потом компонент В, последним выходит вытеснитель D) (рис.22 в). Однако этим методом нельзя выделить чистый компонент, так как зоны веществ зачастую накладываются друг на друга и не разделены чистым растворителем.



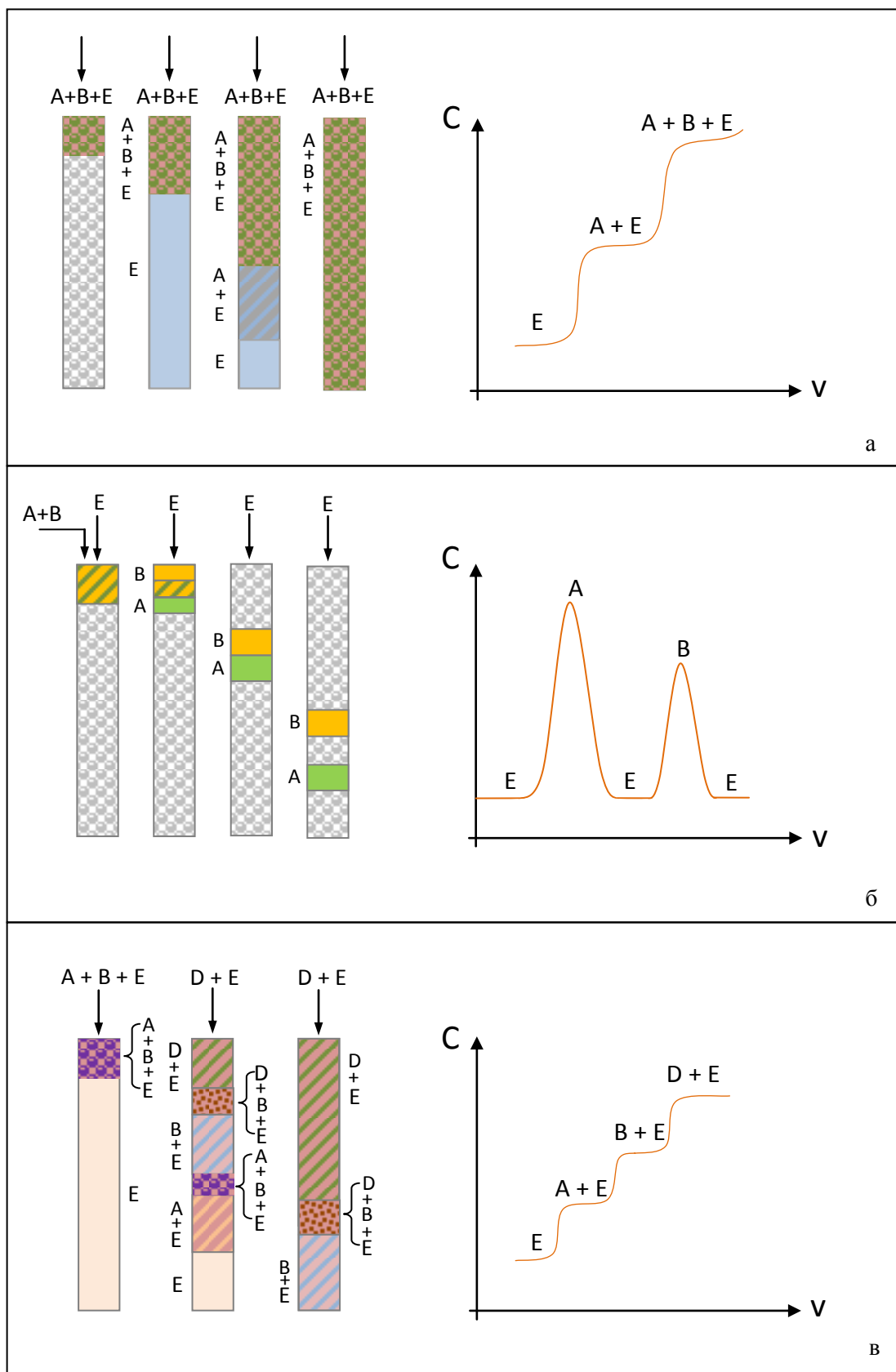


Рис. 22. Методы колоночной хроматографии: а – фронтальный; б – проявительный (элюентный); в – вытеснительный.

## 5.2. Газожидкостная хроматография

**1. Устройство приборов.** В аналитической практике часто используется газожидкостная хроматография, так как при этом возможно использование большого разнообразия жидких фаз. К достоинствам этого метода можно отнести экспрессность, возможность идентификации и количественного определения веществ в многокомпонентных смесях, универсальность, высокую чувствительность, возможность выделения веществ в чистом виде в лабораторных и промышленных масштабах, возможность изучения свойств веществ.

В газожидкостной хроматографии подвижной фазой является газ-носитель или пар, инертный по отношению к компонентам анализируемой пробы, сорбенту и конструкционным материалам хроматографа. Газ должен быть доступным, невзрывоопасным, иметь низкую вязкость. В зависимости от конкретных условий и задач анализа в качестве газа-носителя используют гелий, аргон, азот, водород. Важным параметром анализа является также скорость потока газа-носителя  $v$ . Неподвижной фазой в ГЖХ служит слой жидкости, нанесённый на твёрдый носитель. Неподвижная фаза является основным фактором, определяющим последовательность выхода хроматографируемых веществ из колонки. Неподвижная фаза должна быть инертной ко всем участвующим в процессе веществам, селективной по отношению к хроматографируемым веществам, химически стабильной, обладать малой вязкостью. В качестве неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии применяют полиэтиленгликоли, сложные эфиры, полиэфиры, силиконовые жидкости, жидкие кристаллы, пористые полимеры. Наиболее высокая разделительная способность колонки достигается при определённом соотношении твёрдого носителя и неподвижной фазы. Обычно масса неподвижной фазы составляет от 3 до 40 г на 100 г твёрдого носителя. Прибор для проведения хроматографического процесса называется **газовым хроматографом**. Принцип работы современного газового хроматографа заключается в следующем (рис.23). Газ-носитель непрерывно подаётся из баллона 1 через редуктор 2, где происходит регулировка давления и расхода газа. Установка включает дозатор 3, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения её в подвижную фазу.

В качестве дозатора могут быть использованы краны-дозаторы, шприцы, микрошприцы и т.д. В зависимости от концентрации и числа разделяемых компонентов объём газообразной пробы составляет от 1 до 10 мл, жидкой – от 0,1 до 10 мкл. Дозатор снабжен испарителем 4, который поддерживает температуру, необходимую для испарения и атомизации жидкой пробы. Анализируемая проба с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку 6, где с помощью термостата 5 поддерживается постоянная температура. Затем смесь поступает в детектор 7, где

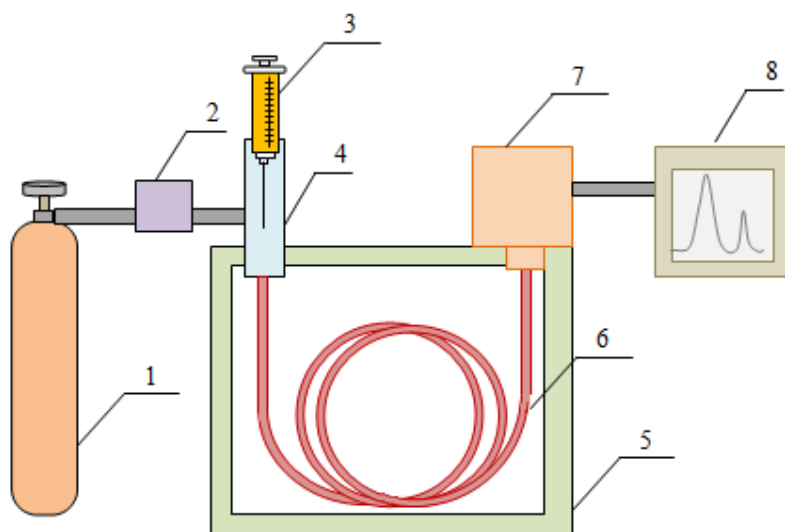


Рис. 23. Устройство газового хроматографа: 1 - газовый баллон; 2 – редуктор; 3 – дозатор пробы; 4 – атомизатор; 5 – термостат; 6 – хроматографическая колонка; 7 – детектор; 8 – регистрирующее устройство.

изменение состава компонентов преобразуется в электрический сигнал, поступающий на регистрирующее устройство 8.

Хроматографический детектор представляет собой датчик, фиксирующий изменение какого-либо свойства смеси, определяемого её составом. Регистрация этого свойства осуществляется путем преобразования его в электрический сигнал.

Основные характеристики хроматографических детекторов:

- 1) *Чувствительность детектора* связывает аналитический сигнал с измеряемой концентрацией вещества и определяет аналитические возможности хроматографа в целом.
- 2) *Предел обнаружения (предельная чувствительность)* – это минимальная концентрация определяемого вещества в потоке подвижной фазы, которая вызывает сигнал детектора, равный удвоенному сигналу шумов. Причины появления шумов специфичны для каждого вида детектора, но основной причиной является изменение рабочих условий колонки и детектора при хроматографировании веществ. Предел обнаружения выражают в мг/мл, в мл/мл и т.д. Предел обнаружения определяется содержанием анализируемого вещества в подвижной фазе на выходе из колонки, а не концентрацией вещества при введении его в слой сорбента. Так как проба размывается по всей длине колонки, то реальная концентрация вещества в пробе в 5-10 раз больше, чем предел обнаружения детектора.

В газовой хроматографии используется большое количество селективных и универсальных детекторов: катарометр, масс-спектрометр, ИК-спектрометр, термоионный детектор, детектор электронного захвата и т.д.

В практике хроматографического анализа часто используют в качестве детекторов катарометры, где измеряется электрическое сопротивление проводника. Электрическое сопротивление, в свою очередь, зависит от теплопроводности газа-носителя, проходящего через детектор. При появлении в газе-носителе примеси анализируемого вещества, изменяется теплопроводность газа, что влияет на электрическое сопротивление проводника. Это регистрируется в виде сигнала, который усиливается и записывается в виде пика. В качестве газа-носителя в катарометрах чаще всего используется гелий. Достоинством катарометра является простота, надежность, высокая точность, однако он не обладает высокой чувствительностью, поэтому не может применяться для анализа микропримесей.

Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы, например, пламенно-ионизационный. В таких детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. При появлении в пламени горелки примесей органических веществ происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси. Недостатком такого детектора является то, что он применим только для анализа органических веществ.

## **2. Качественный анализ.**

Наиболее распространённым способом качественного анализа в ГЖХ является использование характеристик удерживания, которые связаны со скоростью прохождения того или иного компонента через колонку. При прохождении газа-носителя, содержащего анализируемое вещество через детектор, фиксируется мгновенное изменение концентрации в газе и на регистрирующем приборе появляется кривая в виде пика, который называется *хроматографическим пиком* или *кривой элюирования*. При этом регистрируют свойство потока элюата, то есть смеси, получаемой на выходе из колонки. Хроматограмма в данном случае представляет собой кривую зависимости свойства элюата (концентрации или пропорциональной ей величине) от его объёма или времени прохождения смеси через колонку. Пики на хроматограмме соответствуют отдельным компонентам анализируемой смеси (рис. 24).

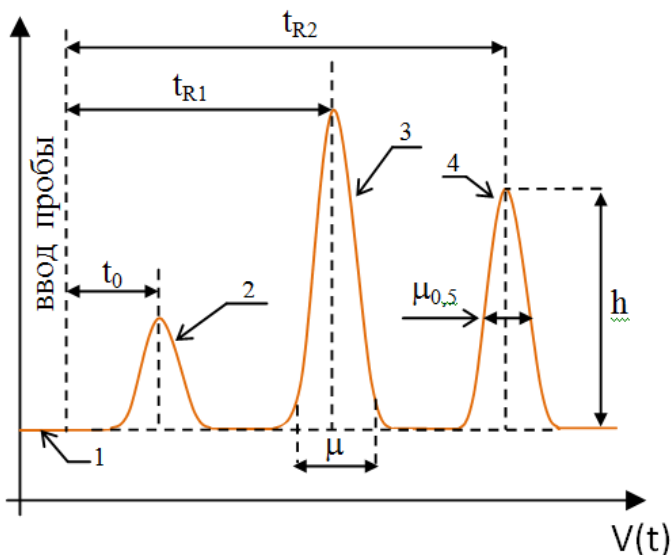


Рис. 24. Вид хроматограммы в газожидкостной хроматографии: 1 – нулевая линия; 2 – пик несорбируемого вещества; 3,4 – пики компонентов смеси.

скорости газа-носителя. Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной и неподвижной фазах. Время удерживания в подвижной фазе фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого вещества  $t_0$  (рис.24).

Поэтому истинная удерживающая способность характеризуется *исправленным временем удерживания*  $t'_R$ .

$$t'_R = t_R - t_0$$

где  $t_R$  - время удерживания в неподвижной фазе;  $t_0$  - время удерживания в подвижной фазе.

**Объем удерживания**  $V_R$  – объем смеси, пропущенный через колонку от момента ввода пробы в поток ПФ до момента выхода из колонки зоны вещества с максимальной концентрацией. Объем удерживания рассчитывают по формуле:

$$V_R = t_R \cdot v$$

где  $v$  – объемная скорость подвижной фазы.

Скорость перемещения веществ смеси вдоль слоя неподвижной фазы различна, так как различно их межмолекулярное взаимодействие с ПФ и НФ. Распределение вещества между НФ и ПФ в хроматографическом процессе характеризуется коэффициентом распределения:

$$K_d = \frac{C_{A,НФ}}{C_{A,ПФ}}$$

где  $C_{A,НФ}$ ,  $C_{A,ПФ}$  – концентрация всех форм вещества А в неподвижной и подвижной фазе соответственно.

Коэффициент распределения зависит от природы хроматографируемого вещества, от его содержания в пробе, природы ПФ и НФ, температуры и давления. При больших значениях  $K_d$  вещество продвигается в подвижной фазе относительно медленно, при малых значениях – достаточно быстро.

Идентификацию вещества проводят следующими способами:

### 1) Применение индивидуальных эталонных веществ.

Сущность этого метода состоит в том, что в одинаковых условиях методом хроматографии производится разделение анализируемой смеси и эталонного образца. Идентификацию веществ

Основными параметрами хроматографического пика являются его ширина и высота. Высота пика  $h$  – перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Ширина пика  $\mu$  – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к сторонам пика. Ширина пика  $\mu_{0,5}$  – ширина пика на половине его высоты. Сорбционная способность вещества характеризуется временем и объемом удерживания.

**Время удерживания**  $t_R$  – время от момента ввода пробы в поток подвижной фазы до момента выхода из колонки зоны вещества с максимальной концентрацией (на хроматограмме – до максимума пика данного компонента). Значение  $t_R$  не зависит от количества пробы, но зависит от типа колонки, природы сорбируемого вещества и сорбента,

проводят путём сравнения их характеристик удерживания. Также, возможно применение метода добавок, который заключается в том, что к анализируемой смеси добавляется известное количество эталонного образца. Затем наблюдают, происходит ли изменение высоты пика неизвестного компонента. Если происходит его увеличение, следовательно, в данной смеси содержится эталонный компонент. Если после добавления эталонного вещества на хроматограмме появляется новый пик или наблюдается искажение сторон пика, значит вещество не идентично эталонному. Недостатком такого метода является то, что характеристики удерживания некоторых неидентичных веществ могут быть близки. Также, данный метод предполагает полное разделение веществ в хроматографической колонке, то есть это должны быть индивидуальные вещества.

## **2) Использование табличных данных о характеристиках удерживания.**

В настоящее время опубликованы таблицы со стандартными характеристиками удерживания многих веществ, полученных при определенных условиях. Эти таблицы можно использовать при отсутствии эталонных соединений. Анализируемую смесь при условиях, указанных в таблице, пропускают через хроматографическую колонку, предварительно добавив в неё вещество-стандарт. На основе полученной хроматограммы рассчитывают **относительные характеристики удерживания**, которые затем сравнивают с табличными значениями и проводят идентификацию веществ.

$$t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{\text{ст}}}$$

где  $t'_R$  - исправленное время удерживания компонента,  $t'_{\text{ст}}$  - исправленное время удерживания стандартного образца.

$$V_{\text{отн}} = \frac{V'_R}{V'_{\text{ст}}}$$

где  $V'_R$  - исправленный объем удерживания,  $V'_{\text{ст}}$  - исправленный объем удерживания стандартного образца.

Более эффективно использование одного, двух или более стандартных веществ одинаковой химической природы, из которых одно, как правило, выходит из колонки ранее определяемого вещества, а другое – после него. Наиболее широко в качестве относительной характеристики удерживания применяют индексы удерживания Ковача  $J$ , которые определяют с использованием в качестве стандартов нормальных алканов (н-парафинов) и рассчитывают по формуле:

$$J = 100 \frac{\lg t'_{R,i} - \lg t'_{R,Z}}{\lg t'_{R,Z+1} - \lg t'_{R,Z}} + 100Z$$

где  $t'_{R,i}$  - исправленное время удерживания анализируемого компонента  $i$ ;  $t'_{R,Z}$ ,  $t'_{R,Z+1}$  - исправленные времена удерживания н-алканов,  $Z$  – число углеродных атомов.

## **3) Нехроматографические методы идентификации.**

После разделения веществ в хроматографической колонке вещества могут быть проанализированы другими химическими или физико-химическими методами, такими как проведение химических реакций до и после хроматографирования смеси, ядерный магнитный резонанс, ИК-спектроскопия, масс-спектроскопия и т.д.

## **3. Количественный анализ.**

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, которые зависят от количества хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика  $S$ . Для определения площади пика его высоту  $h$  умножают на ширину пика на половине его высоты  $\mu_{0,5}$ . Этот метод очень распространён и достаточно точен,

его применение возможно при условии получения симметричных пиков и при полном разделении веществ.

В аналитической практике наиболее распространены следующие методы количественного анализа:

**1) Метод градуировочного графика (абсолютной калибровки).**

Метод основан на построении графика зависимости площади или высоты пика от содержания вещества в хроматографируемой пробе.

$$g_i = K_{S_i} \cdot S_i$$

$$g_i = K_{h_i} \cdot h_i$$

где  $S_i$  - площадь пика  $i$  - компонента;  $h_i$  - высота пика  $h_i$ ;  $g_i$  - массовое содержание  $i$  - компонента в анализируемой смеси.

Абсолютный коэффициент чувствительности  $K_i$  для  $i$  - компонента называют угловым калибровочным коэффициентом:

$$K_{S_i} = \frac{g_i}{S_i}; K_{h_i} = \frac{g_i}{h_i}$$

Сначала производят измерение высоты или площади пиков для серии стандартных смесей и строят градуировочный график  $S_i(h_i) = f(g_i)$ . Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят содержание анализируемого компонента в смеси  $g_i$ .

Концентрацию компонента рассчитывают по формулам:

$$w\% = \frac{g_i \cdot 100\%}{a}$$

$$C_i = \frac{g_i}{V_i}$$

где  $a$  - общая масса хроматографируемой смеси;  $V_i$  - объем хроматографируемой смеси, л;  $g_i$  - масса  $i$  - компонента в анализируемой смеси, г;  $w\%$  - массовая доля  $i$  - компонента в анализируемой смеси, в %;  $C_i$  - массовая концентрация  $i$  - компонента в анализируемой смеси, в г/л.

Этот метод подходит в тех случаях, когда нужно определить содержание не всех компонентов анализируемой смеси, а лишь некоторых, например, при количественном анализе микропримесей. В таком случае хорошо отделяться от соседних пиков должны лишь пики анализируемых веществ.

**2) Метод нормировки.**

Этот метод чаще всего используют на практике. Необходимо, чтобы пики всех компонентов смеси были разделены. Если требуется количественное определение одного или нескольких компонентов, то достаточно разделения пиков только определяемых веществ.

Метод нормировки не требует точной дозировки образца и точной воспроизводимости результатов хроматографирования. Он основан на том, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика независимо от их строения. Это приблизительно выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа-носителя применяется газ с высокой теплопроводностью (водород или гелий). В таком случае чувствительность детектора к компонентам смеси должна быть одинакова и не зависит от их природы. Тогда сумму площадей всех пиков  $S_0$  можно принять за 100%. Концентрацию  $i$  - компонента рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{S_i}{S_0} \cdot 100\%$$

где  $S_i$  - площадь пика  $i$  - компонента;  $S_0$  - общая площадь пиков всех компонентов;  $w\%$  - массовая доля  $i$  - компонента в анализируемой смеси, %.

Однако, если анализируемые компоненты имеют природу, по отношению к которой чувствительность детектора различна, то при хроматографировании равных количеств компонентов смеси регистрируемые пики будут отличаться по параметрам. В связи с этим используют метод нормировки с **относительными калибровочными (поправочными) коэффициентами**. Относительные калибровочные коэффициенты компонентов смеси определяют относительно вещества-стандарта, калибровочный коэффициент которого принимается равным 1. Для этого проводят хроматографирование бинарных смесей, которые состоят из определяемого компонента  $i$  и вещества-стандарта, и рассчитывают относительные калибровочные коэффициенты по формулам:

$$K_{S_i} = \frac{S_{ст} \cdot w_i\%}{S_i \cdot w_{ст}\%}$$

$$K_{h_i} = \frac{h_{ст} \cdot w_i\%}{h_i \cdot w_{ст}\%}$$

$K_{S_i}$ ,  $K_{h_i}$  - калибровочные коэффициенты анализируемого вещества;  $S_i$ ,  $h_i$  - площадь и высота пика анализируемого компонента;  $S_{ст}$ ,  $h_{ст}$  - площадь и высота пика вещества-стандарта. Концентрацию  $i$  - компонента в смеси рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_1} \cdot S_1 + K_{S_2} \cdot S_2 + \dots + K_{S_i} \cdot S_i} \cdot 100\%$$

где  $K_{S_1}$ ,  $K_{S_2}$ ,  $K_{S_i}$  - калибровочные коэффициенты для компонентов смеси;  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_i$  - площади пиков соответствующих компонентов.

Метод нормировки требует полного разделения и идентификации всех компонентов смеси и определения всех калибровочных коэффициентов компонентов смеси. Он применяется для рутинных анализов и для получения приближённых количественных результатов.

### 3) Метод внутреннего стандарта.

Сначала хроматографируют серию смесей с известным массовым соотношением определяемого компонента и вещества-стандарта. Считается, что полученное соотношение площадей пиков пропорционально массовому соотношению:

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{g_i}{g_{ст}}$$

где  $S_{ст}$  и  $S_i$  - площадь пика вещества-стандарта и  $i$  - компонента соответственно;  $g_{ст}$  и  $g_i$  - массовое содержание вещества-стандарта и  $i$  - компонента соответственно.

Затем строят градуировочный график зависимости  $\frac{S_i}{S_{ст}} = f\left(\frac{g_i}{g_{ст}}\right)$ , который представляет собой прямую линию.

Вещество, используемое в качестве стандарта, должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ним, а также иметь близкие физико-химические свойства с компонентами смеси. Пик стандартного вещества на хроматограмме должен располагаться в непосредственной близости от пиков определяемого вещества. Количество внутреннего стандарта подбирается таким образом, чтобы отношение параметров пика стандарта и определяемого вещества было близким к 1.

Концентрацию  $i$  - компонента рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_{ст}} \cdot S_{ст}} \cdot r \cdot 100\%$$

$r$  - отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Достоинством метода внутреннего стандарта является высокая точность, воспроизводимость, отсутствие влияния стабильности параметров хроматографирования. К недостатком метода относится требование точной дозировки стандарта и отделения пика стандартного вещества от пиков других веществ.

### 5.3. Бумажная распределительная хроматография

#### 1. Сущность метода.

Одним из вариантов жидкость-жидкостной хроматографии является **бумажная распределительная хроматография**. В качестве твёрдого носителя используют специальную хроматографическую бумагу в виде листов и пластинок. Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижной фазе и быть однородной по плотности; имеют значение структура молекул целлюлозы в бумаге, ориентация волокон и другие

свойства, влияющие на скорость движения ПФ. Неподвижная и подвижная фаза в этом случае практически нерастворимы друг в друге. Метод бумажной хроматографии прост в

аппаратурном оформлении и выполнении, может применяться для анализа микроколичеств как органических, так и неорганических веществ. Для разделения

водорастворимых веществ, например, неорганических ионов, в качестве ПФ используют органические растворители, а НФ

служит сорбированная вода, которая удерживается волокнами целлюлозы (бумагу предварительно смачивают водой). Для разделения веществ, хорошо растворимых в органических растворителях, хроматографическую бумагу предварительно пропитывают органическими веществами (парафинами, маслами, эфирами т.д.), а в качестве ПФ используют воду или водный раствор щёлочи или кислоты. Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги. Чистые растворители используются редко, чаще всего применяют смеси спиртов, эфиров и т.д.

Способы проведения бумажной хроматографии:

#### 1) **Восходящая хроматография.**

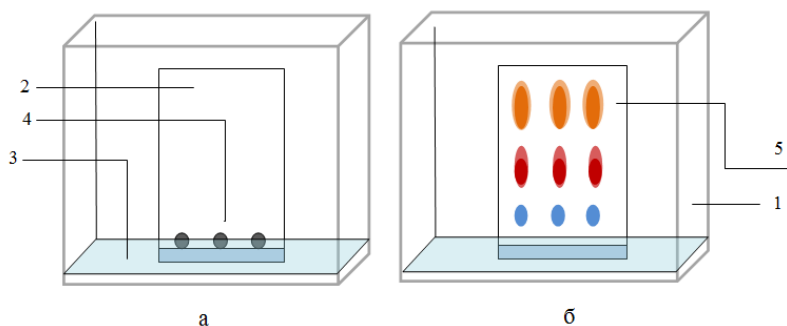


Рис. 25. Восходящая бумажная хроматография: а – начало хроматографирования; б – через 10 минут после начала хроматографирования (1 – хроматографическая камера; 2 – полоска хроматографической бумаги; 3 – слой растворителя (подвижная фаза); 4 – хроматографические пятна на стартовой линии; 5 – распределение пятен после хроматографирования).



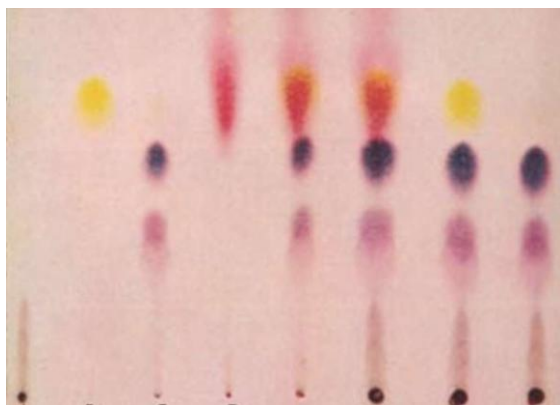


Рис. 26. Вид бумажной хроматограммы после разделения компонентов.

Анализируемое вещество наносят микропипеткой на **стартовую (нулевую) линию** хроматографической бумаги (рис. 25 а), подсушивают и в вертикальном состоянии помещают полоску бумаги в закрытый сосуд (**хроматографическую камеру**), на дно которого помещена ПФ. Атмосфера камеры должна быть насыщена парами ПФ. Капиллярными силами подвижная фаза поднимается вверх по волокнам бумаги с постепенно замедляемой скоростью. Если ПФ движется только в одном направлении (в данном случае вверх), получаемый тип хроматограммы называется **одномерным**.

При движении в порах бумаги растворитель по-разному взаимодействует с компонентами смеси. Компоненты движутся вверх с разной скоростью, что приводит к их пространственному разделению (рис.25 б). Скорость продвижения вещества по бумаге определяется коэффициентом распределения  $K_d$ . Чем меньше эта величина, тем быстрее вещество продвигается по бумаге. Разделяемые компоненты образуют различные зоны в виде пятен (рис 26.).

Хроматографирование заканчивают в тот момент, когда растворитель пройдет около 10 см от нулевой линии до линии фронта (верхней границы пластинки). Положение фронта отмечают карандашом и полоску высушивают на воздухе (рис.27). По окончании хроматографирования определяют основную характеристику пятна – подвижность  $R_f$ , которая характеризует относительную скорость перемещения компонентов в тонком слое и рассчитывается по формуле:

$$R_f = \frac{x}{x_f}$$

где  $x$  - смещение зоны компонента (расстояние от точки старта до середины пятна);  $x_f$  – смещение фронта растворителя (расстояние от стартовой линии до верхней границы пластинки, пройденное растворителем).

При соблюдении условий хроматографирования величина  $R_f$  является постоянной для каждого соединения. При изменении условий (качество бумаги, чистота растворителя, температура и т.д.) происходит изменение этой величины. Если величину  $R_f$  используют для идентификации неизвестного вещества, то целесообразно проводить также хроматографирование соединения заведомо известного состава (стандартное вещество, «свидетель»). В таком случае используют относительную величину  $R_{f\text{отн}}$ :

$$R_{f\text{отн}} = \frac{R_{f_i}}{R_{f\text{ст}}}$$

Из-за действия силы тяжести растворитель не может подниматься слишком высоко по бумаге, и скорость его движения постепенно замедляется. Поэтому разделение двух веществ с  $R_{f_1}$  и  $R_{f_2}$  практически возможно при

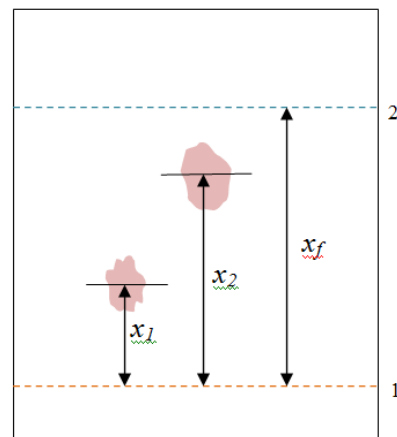


Рис. 27. Движение компонентов смеси в процессе хроматографирования.: 1 – стартовая (нулевая) линия; 2 – линия фронта растворителя в конце хроматографирования;  $x_1$ ,  $x_2$  – расстояние, которое проходят с момента начала хроматографирования компоненты 1 и 2.

большом различии значений ( $\Delta R_f > 0,1$ ).

**2) Нисходящая хроматография.** В нисходящем варианте бумага верхним концом погружается в подвижную фазу – растворитель. Растворитель, которым пропитана бумага, под действием силы тяжести стекает вниз. При этом длина пробега растворителя неограничена, что позволяет разделять вещества с малым различием значений  $R_f$ . На одномерной хроматограмме не всегда можно разделить смесь веществ, в таком случае используют *двумерные* хроматограммы. После завершения процесса разделения бумагу сушат, поворачивают на  $90^\circ$  и помещают в другой растворитель, в результате чего происходит разделение не разделившихся пятен.

### **3) Радиально-горизонтальная (круговая) хроматография.**

Анализируемую смесь помещают в центр бумажного листа круглого формата (фильтра). Неподвижная фаза непрерывно подаётся в центр листа. В результате разделения и проявления получают круговые зоны компонентов смеси (рис.28). Для круговой хроматографии выполняется соотношение:

$$R_{f(\text{круг})} = \sqrt{R_{f(\text{лин})}}$$

Хроматографирование на бумаге должно проводиться в закрытом сосуде (хроматографической камере), чтобы избежать испарения растворителя. Внутри камеры вставляют держатель или подставку-стойку для хроматографической бумаги и небольшую ёмкость для подвижной фазы. Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью микропипетки, капилляра или микрошприца объёмом 5-10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона после хроматографирования. Поэтому пробу веществ объёмом более 1 мкл наносят в центр пятна в несколько приёмов, каждый раз подсушивая пятно. Подсушивать пятно нужно осторожно, чтобы не удалить неподвижную фазу. После получения бумажных хроматограмм их высушивают в сушильном шкафу или под ИК-лампой. После этого приступают к обнаружению и идентификации веществ.

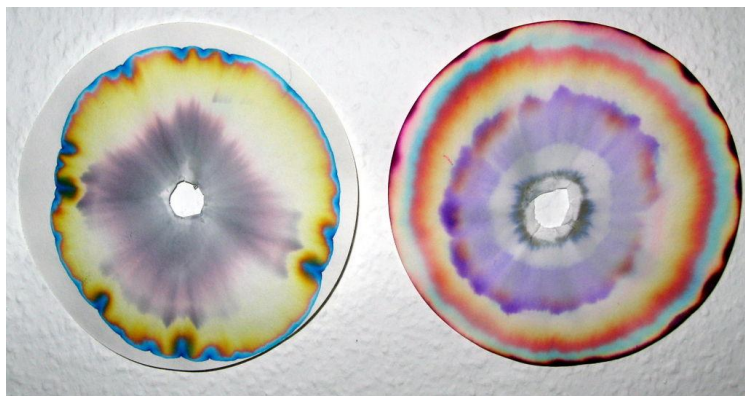


Рис. 28. Радиально-горизонтальная хроматография.

### **2. Качественный анализ.**

Если зоны вещества окрашены, то они наблюдаются визуально. Если зоны бесцветны, то их проявляют с помощью реагента, который, вступая в реакцию с определяемыми веществами, даёт окрашенный продукт; при этом реагент наносят с помощью пульверизатора или кисточки. Помимо химических методов, для проявления используют также УФ-излучение, радиоактивные изотопы и т.д. После обнаружения зон приступают к их идентификации. Если примерный состав смеси известен, идентифицировать вещества можно следующими методами:

- 1) По окраске продукта реакции, который образуется в результате взаимодействия вещества-проявителя с определяемым веществом.
- 2) Сравнение величин  $R_f$  с известными.
- 3) Хроматографирование «со свидетелем» (на линию старта наносят капли растворов веществ, содержащихся в анализируемой смеси, затем после хроматографирования сравнивают положение

пятен «веществ-свидетелей» и компонентов смеси и делают вывод о наличии того или иного компонента в пробе).

### **3. Количественный анализ.**

В бумажной хроматографии существует два метода количественного определения веществ: непосредственно на хроматограмме или после извлечения (элюирования) зоны с хроматограммы. Определение на хроматограмме проводят, исходя из пропорциональности количества вещества и площади пятна. Эта зависимость выполняется при количественном содержании компонента в микрограммовых пределах:

$$S = a \lg g + b$$

где  $S$  - площадь пятна, мм;  $g$  - содержание вещества в пятне, мкг.

В таком случае на полоску бумаги наносят несколько капель, содержащих разные, но определённые количества исследуемого компонента. После хроматографирования измеряют площадь пятен. Затем строят градуировочный график, чтобы определить числовые значения коэффициентов  $a$  и  $b$ .

Определить количество анализируемого компонента можно также методом взвешивания. Вырезают кусочек бумаги, содержащий анализируемый компонент, затем вырезают чистый кусочек бумаги такой же площадью и взвешивают. По разности их масс находят содержание анализируемого компонента. Если зоны вещества на хроматограмме окрашены, можно определить содержание вещества по интенсивности окраски, сравнивая пятна с эталонными пятнами с разным содержанием веществ.

Бумажная хроматография является универсальным методом разделения органических и неорганических веществ, широко применяется в геологических и геохимических исследованиях (определение редких и рассеянных элементов в почвах, природных рудах, породах, идентификация материалов, анализ метеоритов и т.д.), для контроля технологических процессов получения редких элементов и т.д. Предел обнаружения методом бумажной хроматографии составляет  $10^{-6}$  г. По отношению ко многим ионам металлов чувствительность достигает  $10^{-8}$  г.

### **Контрольные вопросы**

1. На чём основаны хроматографические методы анализа? Что такое сорбция, сорбат, сорбент?
2. Чем отличается абсорбция от адсорбции? Что такое адсорбируемость?
3. Что выступает в качестве подвижной и неподвижной фазы при хроматографическом анализе? Какие требования к ним предъявляются? Что такое элюент?
4. Опишите процессы, протекающие в хроматографической колонке. Что такое элюат?
5. Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию, по механизму разделения веществ, по технике выполнения.
6. Методы проведения колоночной хроматографии: фронтальный, проявительный, вытеснительный. В чём преимущества того или иного метода?
7. Устройство приборов для газожидкостной хроматографии.
8. Какие вещества выступают в качестве ПФ и НФ в газожидкостной хроматографии, какие требования к ним предъявляются?
9. Характеристики хроматографических детекторов.
10. Качественный анализ в ГЖХ. Что такое кривая элюирования?
11. Характеристики удерживания: время и объём удерживания.

12. Методы идентификации веществ: применение эталонных веществ, использование табличных данных о характеристиках удерживания, нехроматографические методы.
13. Количественный анализ в ГЖХ. Метод градуировочного графика.
14. Метод нормировки, относительные калибровочные коэффициенты.
15. Метод внутреннего стандарта.
16. Метод бумажной распределительной хроматографии. Требования к ПФ и НФ.
17. Способы проведения бумажной хроматографии: восходящий, нисходящий, радиально-горизонтальный.
18. Качественный анализ в бумажной хроматографии.
19. Количественный анализ в бумажной хроматографии.

## Тема 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 6.1. Современная теория растворов электролитов

В жидком состоянии вещества частицы являются достаточно подвижными относительно друг друга и взаимодействуют между собой за счёт сил той или иной природы (ван-дер-ваальсовы силы, водородная связь и т.д.). Относительно небольшие группы частиц, объединённых теми или иными силами, получили название *кластеров*. Если кластеры образованы одинаковыми частицами, их называют *ассоциатами*. Так как упорядочивание происходит на уровне относительно небольших групп частиц, то в жидкостях существует ближний порядок (порядок, действующий на небольших расстояниях). Степень упорядоченности повышается с увеличением полярности молекул. По причине небольшой прочности связи между частицами, они являются подвижными и находятся в непрерывном движении, которое называется *броуновским*. Скорость движения и энергия отдельных частиц в жидкости различаются. Разные жидкости отличаются друг от друга расположением, размерами молекул и характером межмолекулярного взаимодействия.

Основные положения современной теории растворов электролитов были сформулированы Дебаем и Хюккелем. В своей теории электростатического взаимодействия они рассматривали ионы как точечные заряды, между которыми действуют кулоновские силы.

Предполагалось, что электролиты в растворе диссоциированы полностью на ионы. Электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов приводит к тому, что вокруг катионов будет больше вероятность нахождения анионов и наоборот, а раствор в целом остаётся электронейтральным.

При этом не учитывались реальные размеры ионов, а также взаимодействие ионов растворённого вещества с молекулами растворителя. Растворитель рассматривался как непрерывная среда с **диэлектрической проницаемостью**  $\varepsilon$ . Это величина, которая показывает, во сколько раз уменьшится кулоновское взаимодействие зарядов при переносе их из вакуума в данную среду. Диэлектрическая проницаемость растворителя зависит от природы и структуры вещества, а также от температуры. Различают растворители с низкой ( $\varepsilon < 12$ ), средней ( $12 < \varepsilon < 40$ ), и высокой ( $\varepsilon > 40$ ) диэлектрической проницаемостью. Вода относится к растворителям с высоким значением  $\varepsilon$  ( $H_2O$ ) = 81. В теории Дебая-Хюккеля допускалось, что диэлектрическая проницаемость чистого растворителя и раствора одинакова. Предполагалось, что при растворении вещества в воде не происходит изменение показателя  $\varepsilon$ . Но на практике это оказалось справедливым только для очень разбавленных растворов.

При образовании жидких растворов, когда в жидкий растворитель вносится растворяемое вещество (газ, твёрдое тело или жидкость), появляется новая структура, с иным расположением частиц, отличная от структуры чистого растворителя, которая будет специфична для каждого раствора и будет зависеть от его состава.

В жидком растворе происходит не только взаимодействие частиц растворителя. При его образовании проявляется действие сил между разнородными частицами: взаимодействие частиц растворённого вещества между собой и взаимодействие их с молекулами растворителя. Последнее сопровождается процессом *сольватации*. Под сольватацией понимают совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворённого вещества с молекулами растворителя. Вокруг частицы растворённого вещества образуется *первичная и вторичная сольватная оболочки* (рис.29). В первичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости к частице

растворённого вещества и совершающие движение в растворе вместе с частицей. Число молекул растворителя в этой оболочке зависит от природы растворённого вещества и растворителя. Молекулы вторичной сольватной оболочки влияют на протекающие в растворе процессы за счёт взаимодействия с первичной сольватированной частицей. Если в качестве растворителя выступает вода, то процесс сольватации называется *гидратацией*, а оболочка – *гидратной*. В связи с этим диэлектрическая проницаемость раствора будет отличаться от диэлектрической проницаемости чистого растворителя и тем больше, чем больше концентрация раствора.

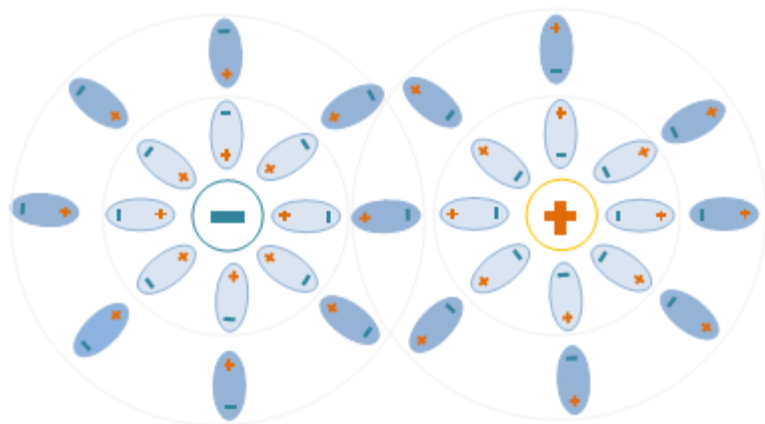
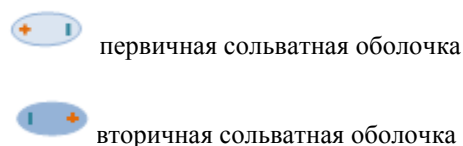


Рис.29. Сольватированные ионы в растворе.



Таким образом, в реальных растворах всегда присутствуют взаимодействия между частицами, имеющие различную природу. Поэтому в величины, характеризующие состав таких систем и их свойства, вносятся поправки. Для описания количественных свойств растворов вместо концентрации используется *активность* вещества  $a$ .

Активность частиц отражает взаимодействия между ними и может быть представлена в виде:

$$a_i = C_i f_i$$

где  $a_i$ , - активность иона;  $C_i$  - концентрация ионов данного вида;  $f_i$  - коэффициент активности иона.

Активность ионов часто выражают с помощью моляльной концентрации:

$$a_{m_i} = \gamma_{m_i} m_i$$

$a_{m_i}$  - активность иона;  $m_i$  - моляльная концентрация ионов данного вида, моль/кг;  $\gamma_{m_i}$  - моляльный коэффициент активности иона.

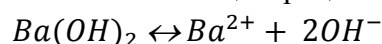
Концентрация ионов в растворе может отличаться от концентрации электролита. Она определяется как

$$m_+ = \nu_+ m$$

$$m_- = \nu_- m$$

где  $m_-, m_+$  - моляльные концентрации аниона и катиона;  $\nu_+, \nu_-$  - число катионов и анионов, на которые распадается молекула электролита;  $m$  - моляльная концентрация электролита, моль/кг.

Например, в растворе  $Ba(OH)_2$  с моляльной концентрацией 1 моль/кг



$\nu_+ = 1, \nu_- = 2$ , концентрации ионов будут равны  $m(Ba^{2+}) = m(Ba(OH)_2) = 1$  моль/кг;  $m(OH^-) = 2 \cdot m(Ba(OH)_2) = 2$  моль/кг.

В связи с этим одной из характеристик раствора, влияющих на его свойства, является *средняя ионная моляльность*  $m_{\pm}$ :

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

где  $v$  - общее число частиц, которое образуется при распаде одной молекулы электролита.

Так как раствор электронейтрален, в нём невозможно изменить содержание ионов одного вида без изменения содержания ионов другого вида. Поэтому активность отдельных заряженных ионов, на которые распадается электролит, экспериментально определить нельзя. Обычно экспериментально определяют средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{m_{\pm}}$  (по изменению физико-химических свойств при образовании раствора - повышению температуры кипения, по понижению температуры замерзания, по понижению давлению пара), а затем рассчитывают среднюю ионную активность электролита  $a_{m_{\pm}}$  по формуле:

$$a_{m_{\pm}} = \gamma_{m_{\pm}} m_{\pm}$$

Эти величины связаны с активностями и коэффициентами активности отдельных ионов следующими формулами:

$$a_{m_{\pm}} = (a_{m_+}^{v_+} a_{m_-}^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

$$\gamma_{m_{\pm}} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

где  $a_{m_+}$  - активность катиона;  $a_{m_-}$  - активность аниона;  $\gamma_+$  - коэффициент активности катиона;  $\gamma_-$  - коэффициент активности аниона;  $v_+$ ,  $v_-$  - число катионов и анионов, на которые распадается молекула электролита;  $v$  - общее число ионов, образующееся при распаде молекулы электролита.

Вычислить коэффициенты активности ионов можно также по формулам:

$$\lg \gamma_+ = \frac{z_+^2}{z_+ z_-} \lg \gamma_{\pm} = \frac{z_+}{z_-} \lg \gamma_{\pm} = \frac{v_-}{v_+} \lg \gamma_{\pm}$$

$$\lg \gamma_- = \frac{z_-^2}{z_+ z_-} \lg \gamma_{\pm} = \frac{z_-}{z_+} \lg \gamma_{\pm} = \frac{v_+}{v_-} \lg \gamma_{\pm}$$

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных значений, можно рассчитать активности и коэффициенты активности отдельных ионов при данной температуре.

Средний ионный коэффициент активности и средняя ионная активность электролита зависят от заряда ионов в растворе и их концентрации.

Зависимость среднего ионного коэффициента активности  $f_{\pm}$  от молярной концентрации раствора представлена на рис. 30.

В случае низких концентраций (участок 1-2) ионы удалены на большие расстояния, и силы взаимодействия между ними не проявляются. Раствор ведёт себя как идеальная система, поэтому  $f_{\pm} \approx 1$ , и активность электролита приблизительно равна его концентрации  $a_{\pm} \approx C$ .

При увеличении концентрации ионы сближаются, и между ними возникают силы кулоновского взаимодействия, в первую очередь – силы притяжения разноименно заряженных ионов. Частицы в таком случае могут образовывать кластеры, в результате чего их активность снижается и  $f_{\pm}$  будут

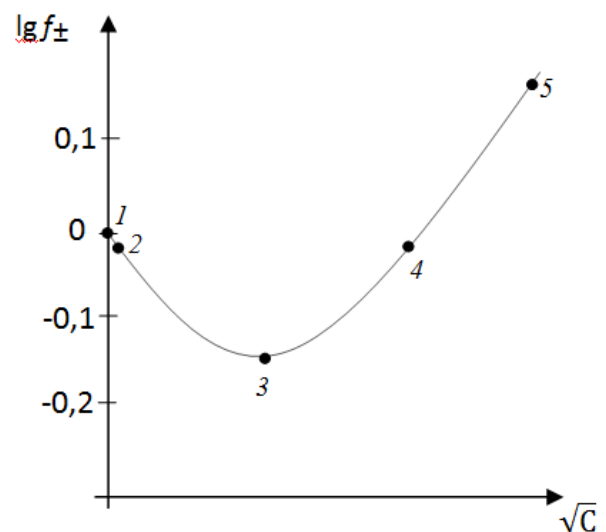


Рис. 30. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от концентрации раствора.

уменьшаться (участок 2-3).

При определённой концентрации (точка 3) начинают действовать некулоновские силы отталкивания между одноименно заряженными ионами, которые в конце концов уравнивают силы притяжения. Это эквивалентно отсутствию взаимодействия между ионами, когда  $f_{\pm} \approx 1$ , и активность частиц снова становится приблизительно равной их концентрации (точка 4).

При дальнейшем увеличении концентрации снова начинают преобладать силы отталкивания, и коэффициент активности растёт, принимая значения больше 1 (участок 4-5).

Такой подход учитывает только взаимодействие ионов растворённого вещества друг с другом, но не учитывает взаимодействие ионов с молекулами растворителя. При больших концентрациях первичная сольватная оболочка будет нарушаться, так как новые ионы не могут создавать сольватный слой за счёт свободных молекул растворителя, а заимствуют их в ранее сформированных сольватных оболочках других ионов. Это приводит к значительным изменениям в структуре растворителя и повышению коэффициентов активности.

Для описания свойств растворов с учётом взаимодействия частиц растворённого вещества и растворителя Льюисом и Ренделлом было введено понятие **ионной силы** раствора, которая рассчитывается с учётом концентраций и зарядов всех ионов, находящихся в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

где  $I$  - ионная сила раствора;  $m_i$  - моляльная концентрация ионов данного вида, моль/кг;  $z_i$  - заряд иона. Из этого уравнения следует, что для 1,1 - электролита ионная сила раствора всегда совпадает с его концентрацией, а для других типов электролитов она всегда больше концентрации.

Например для раствора KCl с  $m=1$  моль/кг  $m_+ = m_- = 1$  моль/кг, а  $z_+ = z_- = 1$ . Тогда  $I = \frac{1}{2}(1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1$ . Для раствора BaCl<sub>2</sub> такой же концентрации  $m_+ = 1$  моль/кг,  $m_- = 2$  моль/кг,  $z_+ = 2$ ,  $z_- = 1$ . Отсюда  $I = \frac{1}{2}(1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2) = 3$ .

При малых концентрациях  $m \approx C_M$ , поэтому ионную силу можно записать как:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

где  $C_i$  - молярная концентрация ионов данного вида в растворе, которая может отличаться от молярной концентрации электролита по аналогии с моляльностью.

Для значений ионной силы раствора  $< 0,01$  выполняется **первое приближение теории Дебая-Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}$$

где

$$h = \frac{e_0^2}{2,303KT8\pi\epsilon_0\epsilon} \left( \frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon KT} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} (\text{моль}^{-1} \cdot \text{кг})^{\frac{1}{2}} \cdot \text{К}^{\frac{3}{2}}$$

$e_0$  - элементарный заряд электрона,  $1,6 \cdot 10^{19}$  Кл;  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $8,8542 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $K$  - постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $T$  - температура, К;  $N_A$  - число Авогадро,  $6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $\pi=3,14$ ;  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя.

Значение  $h$  для водного раствора электролита при 298 К равно  $0,512 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ .

Первое приближение теории Дебая-Хюккеля подтверждает **закон ионной силы**. Он гласит о том, что средний ионный коэффициент активности для 1,1 - электролита имеет одинаковое значение в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой. То есть величина  $\gamma_{m\pm}$  не зависит от природы электролита, а определяется только ионной силой раствора. Например, в растворах



$AgNO_3$ ,  $HCl$ ,  $KCl$  с низкой концентрацией коэффициенты активности будут приблизительно одинаковы (таблица 3). Этот закон строго выполняется для значений ионной силы  $I \leq 0,02$  и приближённо для  $I \leq 0,1 - 0,2$ . Однако он не выполняется для других типов электролитов. Например, для 1,2 - электролитов  $Na_2SO_4$ ,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$  средние ионные коэффициенты активности даже при малых концентрациях имеют существенные различия.

С учетом ионной силы для вычисления коэффициентов активности отдельных ионов используют выражение:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}$$

В таблице 4 приведены коэффициенты активности отдельных ионов в зависимости от ионной силы раствора.

Таблица 3. Средний ионный коэффициент активности сильных электролитов  $\gamma_{m\pm}$  при разных концентрациях.

$m$ , моль/кг воды	0,001	0,002	0,01	0,1
Электролит				
$AgNO_3$	0,964	0,95	0,732	0,43
$HCl$	0,965	0,952	0,797	0,811
$KCl$	0,965	0,951	0,768	0,604
$Na_2SO_4$	0,886	0,846	0,446	0,204
$NiCl_2$	0,889	0,852	0,527	0,538
$ZnCl_2$	0,877	0,847	0,499	0,33

Таблица 4. Значение коэффициентов активности ионов в растворах с различной ионной силой.

Ионная сила	0,001	0,002	0,01	0,1
Ион				
$H^+$	0,967	0,955	0,914	0,826
$Ag^+$	0,965	0,951	0,899	0,754
$K^+$	0,965	0,951	0,899	0,754
$Cl^-$	0,965	0,951	0,899	0,754
$NO_3^-$	0,965	0,951	0,899	0,754
$Na^+$	0,965	0,952	0,902	0,77
$Ni^{2+}$	0,87	0,825	0,676	0,401
$Zn^{2+}$	0,87	0,825	0,676	0,401
$SO_4^{2-}$	0,867	0,821	0,661	0,351

Уравнение первого приближения справедливо лишь для очень разбавленных растворов. Оно устанавливает линейную зависимость  $\lg \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$  только при малых концентрациях, до 0,01М (рис. 31). Также, для электролитов с высокими зарядами ионов наблюдается расхождение между опытными и вычисленными коэффициентами активности. Это происходит из-за того, что увеличение заряда ионов приводит к росту сил взаимодействия, что не учитывается первым приближением теории.

В дальнейшем в теории Дебая-Хюккеля были учтены конечные размеры ионов и силы взаимодействия, препятствующие сближению ионов противоположного заряда. Ионы разного знака не могут сблизиться на расстояние, меньше некоторой величины  $a$ . Это величина, которая определяется опытным путем и зависит от природы электролита.

**Уравнение второго приближения теории Дебая-Хюккеля** справедливо вплоть до значений ионной силы  $\leq 0,1$ :

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

где

$$B = \left( \frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon K T} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}}}, \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{кг}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{К}^{\frac{1}{2}}$$

Для водных растворов электролитов  $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{кг}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{К}^{\frac{1}{2}}$ .

Упрощённой формой уравнения второго приближения является уравнение **Гюльтенберга**, где  $aB = 1$  для всех электролитов при 25 °С:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Выражение применимо для  $I \leq 0,1$ .

**Третье приближение Дебая и Хюккеля** учитывает изменение диэлектрической проницаемости при образовании раствора:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + CI$$

Коэффициент  $C$  учитывает уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом концентрации раствора и определяется опытным путём. Это уравнение хорошо согласуется с опытом и широко применяется при расчётах. При последовательном уменьшении ионной силы раствора формула третьего приближения переходит в формулу второго, а затем - в предельный закон Дебая-Хюккеля.

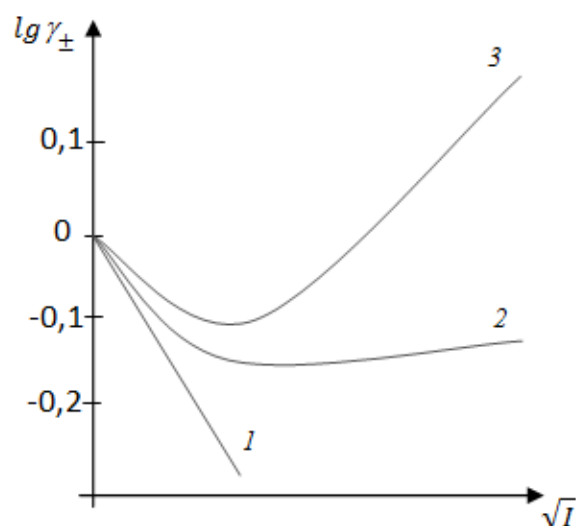


Рис. 31. Зависимость среднего ионного коэффициента от ионной силы раствора для LiCl: 1 - предельный закон Дебая-Хюккеля; 2 - второе приближение; 3 - экспериментальная кривая.

## 6.2. Электропроводность растворов электролитов

В растворах электролитов происходит диссоциация молекул на ионы, которые находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля ионы начинают двигаться в определенном направлении и с определённой скоростью. Они испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих их противоположно заряженных ионов. Так проявляется сопротивление раствора прохождению электрического тока. (рис.32) Величина, обратная сопротивлению, называется **электропроводностью или электрической проводимостью  $L$** .

$$L = \frac{1}{R} = \frac{S}{l\rho} = \kappa \frac{S}{l}$$

где  $R$  – электрическое сопротивление среды, Ом;  $S$  – площадь поверхности электродов, м<sup>2</sup>;  $l$  – расстояние между электродами, м;  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом·м;  $\kappa$  – удельная электропроводность, См/м.

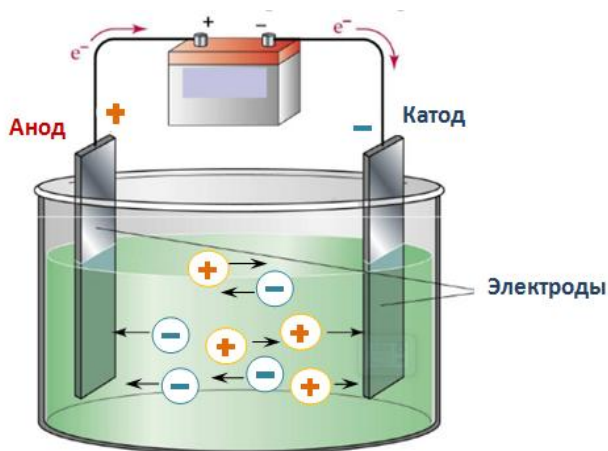


Рис. 32. Движение ионов в электрическом поле.

Скорость движения ионов определяется по формуле:

$$v_i = \frac{e_0 z_i U}{Rl}$$

где  $v_i$  – скорость движения определённого вида иона, м<sup>2</sup>/В·с;  $e_0$  – элементарный электрический заряд, Кл;  $z_i$  – заряд иона,  $R$  – сопротивление среды, Ом;  $U$  – разность потенциалов между электродами, В;  $l$  – расстояние между электродами, м.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производится при условии, что на расстоянии 1 м потенциал падает на 1 В, то есть при напряжённости электрического поля 1В/м. В

этих условиях скорость движения ионов называют **электрической подвижностью**.

$$u_i = \frac{e_0 z_i}{R}$$

где  $u_i$  – электрическая подвижность иона, м<sup>2</sup>/В·с;  $e_0$  – элементарный электрический заряд, Кл;  $z_i$  – заряд иона,  $R$  – сопротивление среды, Ом.

**Удельная электропроводность** раствора электролита  $\kappa$  – это электрическая проводимость объёма раствора, заключённого между двумя электродами, имеющими площадь 1 м<sup>2</sup> и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Эта величина определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции. Удельная электропроводность раствора зависит от природы электролита и растворителя, температуры, давления и концентрации. Для раствора, содержащего несколько видов ионов, удельная электропроводность определяется по формуле:

$$\kappa = F \sum z_i C_i u_i$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность, См/м;  $z_i$  – заряд иона;  $C_i$  – концентрация ионов;  $u_i$  – электрическая подвижность ионов;  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

В растворах сильных бинарных электролитов, где заряды катиона и аниона, а также их концентрации одинаковы ( $z_+ = z_-$ ,  $c_+ = c_-$ ), выражение можно преобразовать:

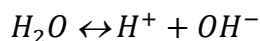
$$\kappa = z_i C_i F (u_+ + u_-)$$

где  $u_+$  – электрическая подвижность катиона;  $u_-$  – электрическая подвижность аниона.

В случае слабых бинарных электролитов, у которых не все молекулы распадаются на ионы, удельная электропроводность рассчитывается с учётом степени диссоциации электролита  $\alpha$ :

$$\kappa = \alpha z_i C_i F (u_+ + u_-)$$

Зависимость удельной электропроводности раствора от его концентрации представлена на рис.33. При низких концентрациях  $\kappa$  растворов электролитов близка к удельной электропроводности чистой воды. В чистой воде происходит диссоциация некоторых молекул на ионы:



За счёт этого чистая вода обладает слабой электропроводностью  $\kappa = 10^{-5}$  См/м.

Для сильных электролитов ( $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $MgSO_4$ ) при увеличении концентрации до определённого значения удельная электропроводность растёт, так как увеличивается число ионов, переносящих электричество. Однако при дальнейшем росте концентрации усиливаются взаимодействия между ионами в растворе, что приводит к их ассоциации. Помимо этого увеличивается вязкость раствора. Всё это обеспечивает снижение скорости движения ионов и приводит к уменьшению электропроводности.

У слабых электролитов ( $CH_3COOH$ ) с ростом концентрации снижается степень диссоциации, поэтому уменьшается число ионов, переносящих электричество и электропроводность постепенно падает.

При увеличении температуры удельная электропроводность большинства растворов растёт из-за уменьшения вязкости раствора. В среднем, при увеличении температуры на 1 °С удельная электропроводность растворов электролитов возрастает на 2-2,5%. Зависимость удельной электропроводности от температуры отражает формула Колярауша, где за стандартную температуру принята  $t = 25$  °С :

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2]$$

Коэффициент  $\alpha'$  зависит от природы электролита. Для сильных кислот он равен 0,0164, для сильных щелочей - 0,019, для солей - 0,022. В случае слабых электролитов коэффициенты  $\alpha'$  больше, чем для сильных. Коэффициент  $\beta'$  увеличивается с ростом  $\alpha'$ , он определяется эмпирическим путём:

$$\beta' = 0,0163(\alpha' - 0,0174)$$

Достаточно часто электропроводность определяют с учётом количества моль или моль-эквивалентов вещества. В связи с этим используют понятие молярной и эквивалентной электропроводности.

**Молярная электропроводность**  $\lambda_M$  – это электропроводность объёма раствора электролита, содержащего 1 моль растворённого вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м.

Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением:

$$\lambda_M = \frac{\kappa}{C}$$

где  $\lambda_M$  - молярная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/моль;  $C$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>;  $\kappa$  – удельная электропроводность, См/м.

При вычислении молярной электропроводности нужно указывать формульную единицу. Например, при температуре 25 °С значение  $\lambda_M$  ( $Ag_2SO_4$ ) при бесконечном разведении равно  $284 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>/моль. Но при этом на 1 моль  $Ag$  значение  $\lambda_M$  ( $\frac{1}{2}Ag_2SO_4$ ) =  $142 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>/моль.

Молярную электропроводность для сильных бинарных электролитов можно рассчитать по формуле:

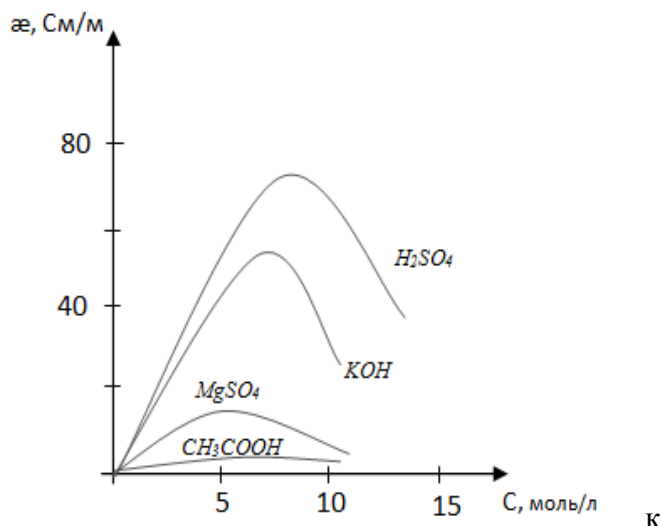


Рис. 33. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора.

$$\lambda_M = z_i F(u_+ + u_-)$$

Для слабых бинарных электролитов учитывается степень диссоциации  $\alpha$ :

$$\lambda_M = \alpha z_i F(u_+ + u_-)$$

**Эквивалентная электропроводность**  $\lambda$  – это электропроводность объёма раствора электролита, содержащего 1 моль-эквивалент растворённого вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м. Эквивалентную электропроводность можно вычислить по формуле:

$$\lambda = \frac{\alpha}{z_+ \nu_+ C} = \frac{\alpha}{z_- \nu_- C}$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/моль-экв,  $\alpha$  – удельная электропроводность, См/м,  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  – число катионов и анионов, образующихся при распаде молекулы электролита,  $z_-$ ,  $z_+$  – заряды аниона и катиона соответственно,  $C$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>.

Электропроводность зависит от концентрации раствора. Чем больше концентрация раствора, тем ярче выражена эта зависимость. В случае сильных электролитов при концентрациях, близких к нулю,  $\lambda$  имеет наибольшие значения. Эта величина обозначается как  $\lambda^0$  и является постоянной величиной, в то время как  $\lambda$  является функцией концентрации (рис. 32).

$\lambda^0$  – это **электропроводность раствора при бесконечном разведении**, которая соответствует полной диссоциации электролита на ионы и отсутствию межйонного взаимодействия. В растворах слабых электролитов, где ион-ионное взаимодействие даже при низких концентрациях приводит к образованию нейтральных молекул, достижение предельного значения электропроводности не наблюдается. Таким образом, при относительно малых концентрациях в растворах сильных электролитов  $\lambda \rightarrow \lambda^0$ .

Электропроводность растворов электролитов зависит прежде всего от природы электролита и растворителя. Если сравнить между собой электропроводности бесконечно разбавленных растворов разных веществ  $\lambda^0$ , то наибольшей она будет у кислот, затем у щелочей, затем у солей (таблица 5).

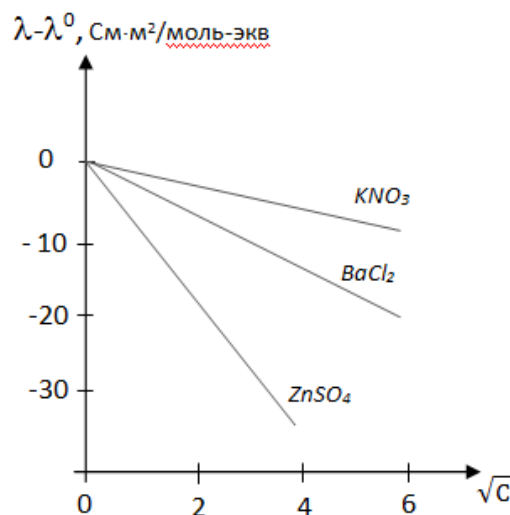


Рисунок 32. Изменение электропроводности по сравнению с  $\lambda^0$  с ростом концентрации раствора.

Таблица 5. Молярные электропроводности некоторых электролитов в бесконечно разбавленных водных растворах при 25 °С, См·м<sup>2</sup>/моль.

Электролит	$\lambda^0, 10^{-4}$	Электролит	$\lambda^0, 10^{-4}$	Электролит	$\lambda^0, 10^{-4}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	858	NaOH	247,8	NaCl	126,4
HNO <sub>3</sub>	421	KOH	271,	KNO <sub>3</sub>	145

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, электрические заряды переносят только ионы. **Ионная электропроводность (электролитическая подвижность)** отдельного вида ионов  $\lambda_i$  равна произведению электрической подвижности этих ионов на количество переносимого ими электричества:

$$\lambda_i = u_i F$$

где  $u_i$  - электрическая подвижность данного вида ионов;  $F$  - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

Для бесконечно разбавленного раствора эта величина обозначается как  $\lambda_i^0$  и называется **предельной подвижностью (предельной электропроводностью) ионов**. Она рассчитывается по формуле:

$$\lambda_i^0 = u_i^0 F$$

где  $u_i^0$  - электрическая подвижность данного вида ионов при бесконечном разведении.

При условии полной электролитической диссоциации, когда отсутствует межионное взаимодействие, можно считать, что каждый ион движется независимо от других ионов с максимальной скоростью. Это достигается в бесконечно разбавленных растворах сильных и слабых электролитов. В этом случае выполняется **закон независимого движения ионов (закон Кольрауша)**, согласно которому электропроводность при бесконечном разведении можно вычислить по правилу аддитивности:

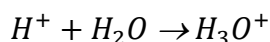
$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Величины  $\lambda_+^0$ ,  $\lambda_-^0$  - предельные подвижности катиона и аниона соответственно. Предельная подвижность является специфической величиной для данного вида иона, зависит от природы растворителя, а также температуры. Предельные подвижности определены для большинства ионов и являются справочными данными (таблица 6).

Таблица 6. Предельные подвижности ионов в бесконечно разбавленных водных растворах при 25 °С, См·м<sup>2</sup>/моль.

Ион	$r_i$ , нм	$\lambda_i^0$ , 10 <sup>-4</sup>	Ион	$r_i$ , нм	$\lambda_i^0$ , 10 <sup>-4</sup>
$Ag^+$	0,113	61,9	$F^-$	0,123	55,4
$Cs^+$	0,165	77,2	$I^-$	0,220	76,8
$Cu^{2+}$	0,080	53,6	$SO_4^{2-}$	-	80
$Ni^{2+}$	0,074	49,6	$OH^-$	-	198
$La^{3+}$	0,104	69,7	$H^+$	-	349,65

Для ионов с одинаковым зарядом предельная подвижность различается и зависит от размера иона. В бесконечно разбавленных растворах  $\lambda_i^0$  увеличивается с радиусом частиц. Подвижность катионов больше подвижности анионов при одинаковых или близких радиусах. Подвижности всех ионов мало отличаются друг от друга, в то время как подвижности ионов водорода и гидроксила больше в несколько раз. В водной среде ионы водорода находятся в гидратированной форме, образуя ион гидроксония:



ион гидроксония

Наряду с миграцией ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , перенос заряда осуществляется путём эстафетного механизма (рис.33). Ион водорода  $H^+$  отрывается от иона гидроксония и переходит к молекуле воды, в то время как гидроксид-ион может принимать протон от молекулы воды. При наложении электрического поля передача протона происходит в направлении поля. Энергия отрыва протона от молекулы воды больше, чем от иона гидроксония. Поэтому  $\lambda^0$  для иона водорода будет больше, чем для гидроксила.

С ростом концентрации раствора при переходе из бесконечно разбавленных к разбавленным растворам, происходит снижение электропроводности. Это отражает коэффициент электрической проводимости  $f_\lambda$ :

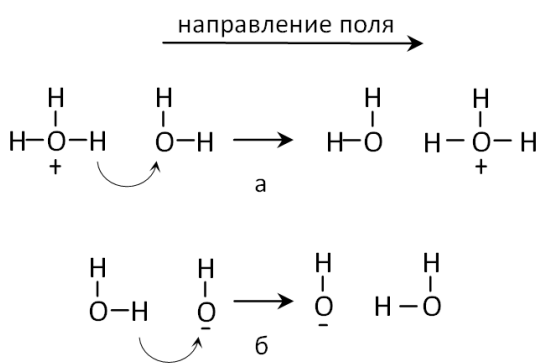


Рис.33 . Эстафетный механизм передачи протона: а - ионом гидроксония; б - ионом гидроксила.

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha f_\lambda$$

где  $\lambda$  - электропроводность разбавленного раствора,  $\lambda^0$  - электропроводность бесконечно разбавленного раствора,  $\alpha$  - степень диссоциации электролита.

В бесконечно разбавленных и разбавленных растворах слабых электролитов подвижности ионов практически не изменяются ( $f_\lambda = 1$ ), но их отличается степень диссоциации, поэтому:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

При бесконечном разбавлении раствора слабого электролита  $\alpha \rightarrow 1$ , тогда  $\lambda \rightarrow \lambda^0$ . С ростом

концентрации уменьшается степень диссоциации электролита. В результате число ионов-переносчиков заряда также уменьшается, происходит плавное снижение электропроводности.

Для разбавленных растворов слабых электролитов экспериментально подтверждается зависимость электропроводности от концентрации:

$$\lg \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c$$

Для сильных электролитов, у которых  $\alpha$  близка к 1, это выражение упрощается:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda$$

В растворах сильных электролитов при увеличении числа ионов между ними возникают силы электростатического взаимодействия, что тормозит их движение. Тогда с ростом концентрации происходит заметное снижение электропроводности, что не наблюдается для слабых электролитов (рис. 34).

В случае сильных 1,1-электролитов для малых концентраций (менее  $10^{-3}M$ ) для расчёта электропроводности используется формула Кольрауша (**закон квадратного корня**):

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$$

В области более высоких концентраций лучшее совпадение с опытом даёт уравнение Гхоша (**закон кубического корня**):

$$\lambda = \lambda^0 - A'\sqrt[3]{c}$$

где  $A$ ,  $A'$  - эмпирические постоянные, которые зависят от температуры, природы электролита и растворителя.

Если в растворе присутствует больше, чем два вида ионов, то удельная электропроводность рассчитывается по формуле:

$$\kappa = \sum C_i \lambda_i z_i$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -иона в растворе,  $\lambda_i$  - подвижность иона,  $z_i$  - заряд иона.

$\lambda$ , См·м<sup>2</sup>/моль

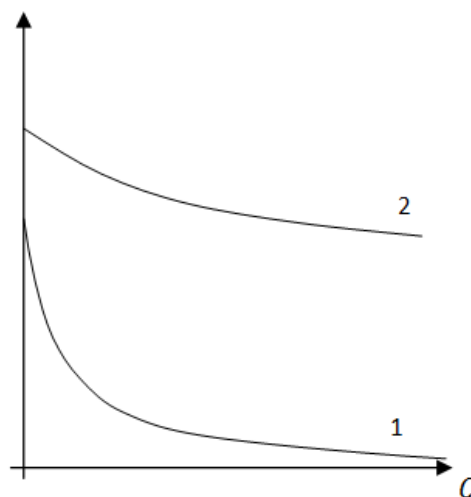


Рис. 34. Изменение электропроводности с ростом концентрации раствора: 1 - для сильного электролита, 2 - для слабого электролита.

Эквивалентную электропроводность раствора, содержащего смесь электролитов, можно рассчитать как:

$$\lambda = \frac{1}{C} \sum C_i \lambda_i z_i$$

где  $C$  - общая концентрация электролита в растворе, моль/м<sup>3</sup>.

### 6.3. Классификация электродов

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциал, сила тока, количество электричества, электропроводность и др.), значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы.

Электрохимические методы разделяют на две группы:

1) Без наложения внешнего потенциала, когда источником электрической энергии служит сама электрохимическая система;

2) С наложением внешнего потенциала (основаны на прохождении тока через электрохимическую систему).

Методы электрохимического анализа основаны на гетерогенной реакции, которая протекает на границе раздела фаз электрод-раствор. В простейшем случае **электрод** представляет собой стержень или пластину, изготовленные из металла или какого-либо материала, который погружается в раствор **электролита**. В качестве электролита выступают вещества, которые в растворах или в расплавах распадаются на ионы и могут проводить электрический ток. Электролитами являются растворы или расплавы кислот, солей, щелочей.

Электрохимическая реакция проводится в **электрохимической ячейке**, состоящей из ёмкости, в которую налит раствор электролита и двух или трёх электродов. При электрохимических процессах на некоторых типах электродов наблюдается явление поляризации, которое может иметь разные причины. **Концентрационная поляризация** - изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении электрического тока. **Электрохимическая поляризация (перенапряжение)** - изменение потенциала, обусловленное замедленностью стадий электрохимических реакций.

В состав двухэлектродной ячейки обычно входят индикаторный электрод и электрод сравнения.

**Индикаторный (рабочий) электрод** – легкополяризуемый электрод, на котором протекает окислительно-восстановительная электрохимическая реакция. Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, Hg, а также из других материалов. Индикаторный электрод действует как датчик, так как реагирует на изменение концентрации определяемого вещества. В процессе анализа этот электрод не оказывает влияния на состав и свойства раствора.

**Электрод сравнения** – это неполяризуемый электрод, потенциал которого должен быть устойчивым во времени и не меняться при прохождении небольшого тока в момент протекания реакций в анализируемом растворе (рис.35). Относительно электрода сравнения проводится отсчёт какого-либо параметра индикаторного электрода.

В случае трехэлектродной ячейки дополнительно применяется **вспомогательный электрод (противоэлектрод)**. Этот электрод вместе с рабочим включается в цепь, через которую проходит электрический ток.

Ионы, от концентрации которых непосредственно зависит потенциал индикаторного электрода, называют **потенциалоопределяющими**. По природе этих ионов электроды разделяют на:

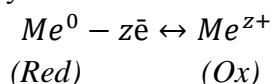
1) электроды I рода;



- 2) электроды II рода;
- 3) редокс-электроды;
- 4) мембранные (ионселективные).

**Электроды I рода.** Они разделяются на металлические, амальгамные и газовые. Для них потенциалоопределяющими ионами являются катионы, то есть они обратимы относительно катионов.

**Металлические электроды** состоят из металла, погруженного в раствор, содержащий собственные ионы. При погружении металлического электрода в раствор электролита под действием молекул воды ионы металла отрываются от его поверхности и переходят в раствор. Кристаллическая решетка металла разрушается.



где *Red* - восстановленная форма вещества, а *Ox* - окисленная форма.

В результате этого в растворе накапливаются положительные ионы и раствор становится заряженным положительно, а на поверхности металла накапливаются электроны, что создаёт избыточный отрицательный заряд. На границе раздела фаз металл-раствор возникает **двойной электрический слой**. Разность потенциалов между металлом и раствором называется **электродным потенциалом E**, который измеряется в вольтах (В).

Электрод можно записать в виде  $Me^{z+}/Me$ . Например, медный электрод, погруженный в раствор ионов меди, будет записываться как  $Cu/Cu^{2+}$ . Электродный потенциал электрода в условиях равновесия, когда через систему не проходит электрический ток, определяется по уравнению Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где  $E_{Ox/Red}^0$  - стандартный электродный потенциал электрохимической реакции; *R* – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К; *T* – температура, К; *z* – число электронов, участвующих в электродном процессе; *F* - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  - активность окисленной и восстановленной форм вещества в растворе.

Для металлических электродов потенциал рассчитывается по формуле:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}$$

где  $E_{Me^{z+}/Me}^0$  - стандартный электродный потенциал металла,  $a_{Me^{z+}}$  - активность ионов металла в растворе (окисленная форма), моль/л,  $a_{Me}$  - активность металла (восстановленная форма).

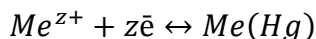
Так как восстановленная форма является твёрдой фазой, её активность принимается равной 1, тогда уравнение Нернста можно преобразовать:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$



Рис. 35. Электроды сравнения.

**Амальгамные электроды** состоят из амальгамы металла (соединения с ртутью), находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла. Такой электрод записывается схемой  $Me^{n+}/Me(Hg)$ . На его поверхности протекает реакция:

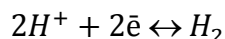


В равновесном состоянии его электродный потенциал рассчитывается по уравнению:

$$E_{Me^{z+}/Me(Hg)} = E_{Me^{z+}/Me(Hg)}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me(Hg)}}$$

где  $E_{Me^{z+}/Me(Hg)}^0$  - стандартный потенциал электродной реакции,  $a_{Me(Hg)}$  - активность амальгамы металла,  $a_{Me^{z+}}$  - активность ионов металла.

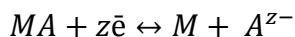
**Газовые электроды** состоят из инертного металла, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества. Примером газового электрода является водородный электрод (рис. 36), электродный потенциал которого принят равным нулю ( $E_{H^+/H_2}^0 = 0$ ). Он состоит из платины, покрытой мелкодисперсным порошком платины, которая контактирует с газообразным водородом, находящимся под давлением  $10^5$  Па и раствором, в котором концентрация ионов водорода равна 1 моль/л. При контакте платины с молекулярным водородом происходит реакция:



Относительно водородного электрода определены потенциалы других электродов при стандартных условиях  $E_{Me^{z+}/Me}^0$ .

Электроды первого рода обычно используются в качестве индикаторных, то есть электродов, чей потенциал зависит от концентрации определяемых ионов. Эту зависимость называют **электродной функцией**.

**Электроды II рода.** Электроды второго рода состоят из металла  $M$ , покрытого слоем его малорастворимого соединения  $MA$  и погруженного в раствор растворимой соли, содержащий тот же анион, что и малорастворимое соединение. Для них потенциалопределяющими ионами являются анионы, и их можно записать в виде  $A^{z-}/MA, M$ . Электродная реакция для электродов второго рода записывается следующим образом:



Так как  $MA$  и  $M$  – нерастворимы, их активность принята за 1, и равновесный электродный потенциал можно рассчитать по формуле:

$$E_{A^{z-}/MA, M} = E_{A^{z-}/MA, M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Электроды II рода применяются в химических измерениях в качестве эталонных (электродов сравнения), так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится, если концентрацию аниона поддерживать постоянной. Наиболее часто в качестве электродов сравнения используются **каломельный** и **хлорсеребряный электроды** (рис. 37).

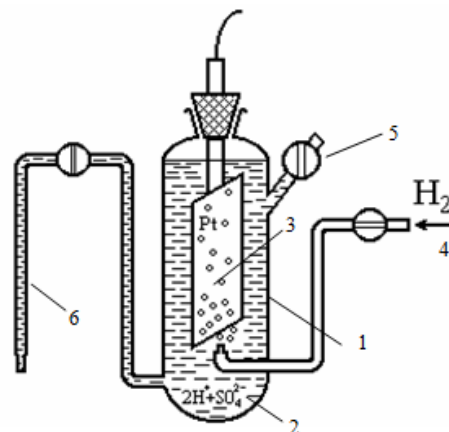
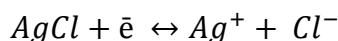


Рисунок 36. Стандартный водородный электрод: 1 - стеклянный сосуд; 2 - раствор кислоты; 3 - платина, покрытая мелкодисперсным порошком; 4 - подача газообразного водорода; 5 - затвор; 6 - электролитический ключ с раствором KCl.

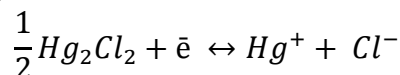
Схема **хлорсеребряного электрода** записывается в виде  $Cl^-/AgCl, Ag$ . Это серебряный стержень, покрытый малорастворимой солью  $AgCl$  и погруженный в раствор  $KCl$ , на котором происходит процесс:



Равновесный электродный потенциал рассчитывается при 298 К по формуле:

$$E_{Cl^-/AgCl, Ag} = 0,224 - 0,0257 \ln a_{Cl^-}$$

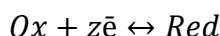
**Каломельный электрод** записывается в виде схемы  $Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg$ . Он состоит из ртути, покрытой пастой, содержащий каломель ( $Hg_2Cl_2$ ) и соприкасающейся с раствором  $KCl$ . На электроде протекает электродная реакция:



Потенциал каломельного электрода при 298 К рассчитывается по формуле:

$$E_{Cl^-/Hg_2Cl_2, Hg} = 0,268 - 0,0257 \ln a_{Cl^-}$$

**Окислительно-восстановительные (редокс-электроды)**. Эти электроды состоят из инертного металла (например, платины), погруженного в раствор, содержащий как окисленную, так и восстановленную форму вещества  $Ox, Red/Pt$ . На электроде протекает окислительно-восстановительная реакция:

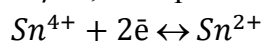


Электродный потенциал вычисляется по формуле:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

В зависимости от типа ионов, участвующих в электродных реакциях, различают простые и сложные редоксисистемы.

Например, к простым редоксисистемам относится электрод  $Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$ , где протекает реакция:

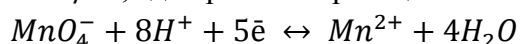


Электродный потенциал в таком случае вычисляется по формуле:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

где  $a_{Sn^{4+}}$ ,  $a_{Sn^{2+}}$  - активность ионов  $Sn^{4+}$  и  $Sn^{2+}$  в растворе соответственно.

К сложным редоксисистемам относится  $MnO_4^-, Mn^{2+}/Pt$ , где протекает реакция:



Электродный потенциал для такой системы рассчитывается как:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot (a_{H^+})^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

### **Мембранные (ионоселективные) электроды.**

Имеют в своём составе полупроницаемую мембрану, которая представляет собой тонкую жидкую или твёрдую пленку. Материалом

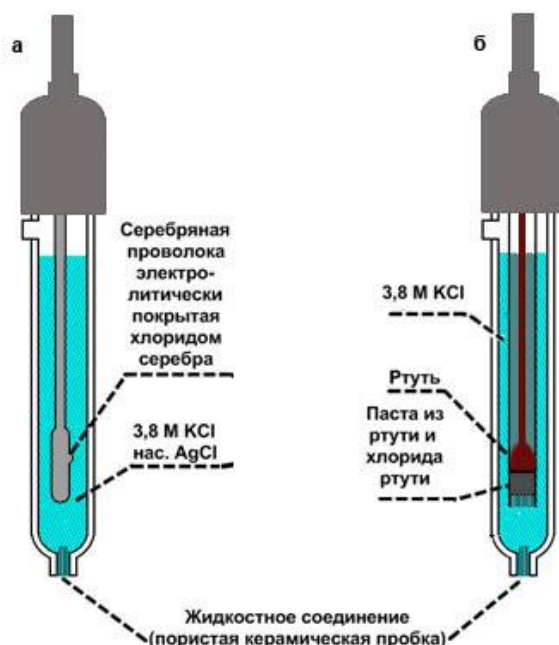


Рис.37. Электроды второго рода:  
а- хлорсеребряный электрод; б - каломельный электрод.

мембраны выступают органические или неорганические вещества. Мембрана может также состоять из материала, который растворяет одно из присутствующих в растворе веществ. Мембраны различаются размером пор, через них могут проходить только ионы определённого размера.

В мембранных электродах происходит обмен не электронами, а заряженными частицами (ионами) между раствором и мембраной электрода. Электрод представляет собой сложную систему, которая содержит *внутренний раствор*, отделённый мембраной от *внешнего раствора*, в который погружен электрод.

Потенциалы мембранных электродов зависят от активности определяемого иона в растворе. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе должна быть постоянна. Поэтому внутренний раствор является стандартным, его концентрация должна быть точно определена. После погружения электрода в исследуемый раствор начинается движение ионов через мембрану, в направлении их более низкой активности. В результате на внутренней и внешней поверхности мембраны возникает потенциал, который для внутренней поверхности определяется постоянной активностью ионов стандартного раствора ( $E_2$ ), а на внешней поверхности - активностью ионов в анализируемом растворе, в который погружен электрод ( $E_1$ ). Разность граничных потенциалов мембраны называется потенциалом мембраны. Он может быть измерен и вычисляется по формуле:

$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

где  $a_1$  - активность ионов в анализируемом (внешнем) растворе,  $a_2$  - активность ионов в стандартном (внутреннем) растворе.

Так как внутренний раствор является стандартным, то активность ионов в нём постоянна и выражение можно преобразовать:

$$E_M = const + \frac{RT}{zF} \ln a_1$$

Так как мембраны имеют различные размеры пор, то электроды данного типа являются селективными. В идеальном случае потенциал мембраны должен зависеть только от активности определяемого вида ионов. С помощью ионоселективных электродов можно определять концентрацию одного вида иона в присутствии других. Однако, подобрать мембрану, через которую проходит только один вид ионов, практически невозможно. Как правило, через мембрану проходят и другие ионы, влияющие на её потенциал. Этот тип электродов используют для определения концентрации ионов водорода, кальция, лития, натрия и др.

Наиболее известным мембранным электродом является стеклянный электрод для определения  $pH$  растворов (рис.38). Он является селективным по отношению к ионам водорода. Электрод состоит из мембраны, которая представляет собой шарик диаметром 15-20 мм с толщиной стенок до 0,1 мм, изготовленный из стекла особого состава. Внутри шарика заливается стандартный раствор с определенным значением  $pH$  (раствор  $HCl$  с концентрацией 0,1 моль/л), в который затем погружается электрод сравнения (хлоридсеребряный). Стеклянный электрод погружают в анализируемый раствор, куда помещают еще один электрод сравнения. Так как активность ионов водорода во внутреннем и внешнем растворах разная, будет происходить их миграция через мембрану, что создает её потенциал. Потенциал мембраны стеклянного электрода можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E = K + 0,059 \lg \frac{a_{H^+}(\text{внешн})}{a_{H^+}(\text{внутр})}$$

Так как активность ионов водорода во внутреннем растворе остается постоянной, то потенциал стеклянного электрода будет зависеть только от концентрации ионов водорода в анализируемом растворе:

$$E = K + 0,059 \lg a_{H^+}(\text{внешн}) = K + 0,059 \lg[H^+] = K - 0,059pH$$

Константа  $K$  учитывает потенциал обоих электродов сравнения. Она равна 0,34 В.

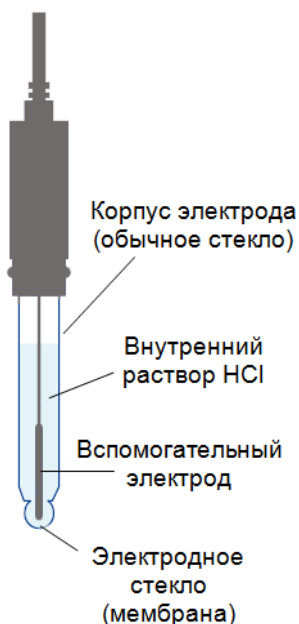


Рис. 38. Стеклянный электрод.

Для получения правильных результатов при определении водородного показателя необходима систематическая калибровка стеклянного электрода по стандартным *буферным растворам* с известным значением pH. При погружении электрода во внешний раствор, идентичный внутреннему, потенциал электрода должен быть равен нулю, однако это не всегда выполняется, так как при изготовлении мембраны происходят различные процессы, меняющие её структуру и состав. В процессе эксплуатации электродное стекло также меняет свой состав. В результате отклонение потенциала может влиять на значение pH в пределах 1. Поэтому правильные результаты можно получить только при регулярной градуировке электрода по стандартным буферным смесям. Буферные смеси имеют при определенной температуре постоянное значение pH (таблица 7).

Таблица 7. Значение pH стандартных буферных растворов.

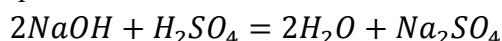
Состав буферной смеси	pH (при 25 °C)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (0,05 моль/л)	3,776
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,025 моль/л)	6,863
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 моль/л)	9,183
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,025 моль/л)	10,014

#### 6.4. Титриметрические методы анализа

*Методы титриметрического анализа (титриметрия)* основаны на точном измерении объёма реагента, потраченного на реакцию с определяемым веществом.

Реагент, с помощью которого определяют концентрацию вещества в анализируемом растворе, называется *титрантом*. Для анализа применяют его *стандартный раствор (рабочий раствор)*, концентрация которого точно известна.

Для определения концентрации раствора щёлочи или кислоты применяют *метод кислотно-основного титрования* (рис. 39). Например, чтобы определить концентрацию раствора  $\text{NaOH}$ , определённый объём (*аликвоту*) этого раствора помещают в плоскодонную колбу. Бюретку закрепляют в штативе и наливают туда стандартный раствор кислоты с известной концентрацией. Постепенно, по каплям, из бюретки добавляют раствор титранта в колбу, в результате чего начинает протекать химическая реакция:



В начале титрования раствор в колбе имеет щелочную реакцию с  $pH > 7$  (рис. 40). Но капля за каплей кислота будет нейтрализовывать щёлочь, и её количество в колбе будет уменьшаться. Тогда  $pH$  раствора будет постепенно снижаться. В какой-то момент щёлочь окончательно нейтрализуется, и среда раствора со щелочной изменится на нейтральную,  $pH$  станет равен 7. Визуально этот переход можно зафиксировать с помощью кислотно-основных **индикаторов**. Эти вещества представляют собой слабые органические кислоты и основания, имеющие разную окраску в ионной и молекулярной формах, что зависит от значения  $pH$  среды (таблица 8). В общем виде электролитическую диссоциацию кислого индикатора можно представить так:

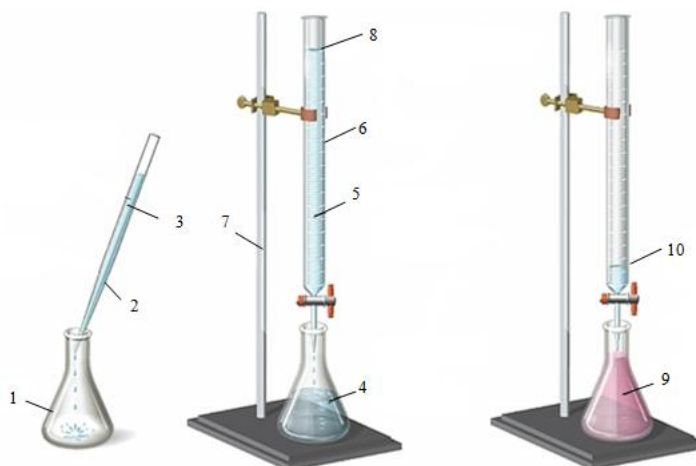
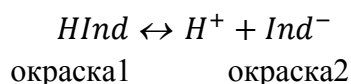
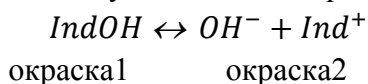


Рис.39 . Установка для титрования: 1 - плоскодонная колба; 2 - пипетка; 3 - раствор с неизвестной концентрацией; 4 - аликвота раствора с добавлением индикатора; 5 - стандартный (рабочий) раствор; 6 - бюретка; 7 - штатив; 8 - начальный уровень рабочего раствора в бюретке; 9 - раствор, изменивший окраску после титрования; 10 - конечный уровень рабочего раствора в бюретке.



Этот тип индикатора используют для титрования щелочей. При добавлении щёлочи ионы  $OH^-$  связывают ионы водорода, равновесие смещается вправо и происходит переход из окраски 1 в окраску 2. Для титрования кислот используются индикаторы основного типа:



В этом случае при добавлении кислоты ионы  $H^+$  связывают гидроксогруппы, что также приводит к изменению окраски. Визуально переход окраски воспринимается человеком, когда концентрация одной из окрашенных форм в 10 раз больше другой. Этот интервал перехода окраски индикатора называется **областью перехода**. Значение  $pH$ , при котором наблюдается резкое изменение окраски, называется  **$pT$  индикатора**, которое находится обычно посередине области перехода.

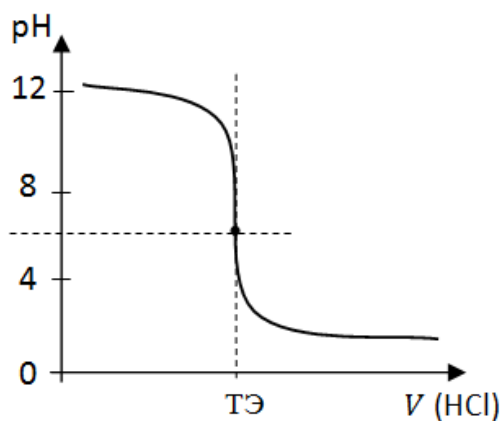


Рис. 40. Титрование раствора щелочи кислотой.

Несколько капель индикатора добавляют в колбу с титруемым раствором до начала титрования. Титрование заканчивают при резком изменении окраски индикатора. В конце титрования рабочий раствор добавляют по каплям, чтобы не пропустить момент изменения окраски. В этот момент титруемое вещество и титрант находятся в колбе в **эквивалентных соотношениях** (указанных в уравнении реакции). Такое состояние называется **точкой эквивалентности**. В данном случае точка эквивалентности наступает, когда соотношение щёлочи

и кислоты в колбе равно 2:1. При дальнейшем добавлении титранта в колбе избыток кислоты приводит к дальнейшему снижению рН, среда становится кислой.

Таблица 8. Окраска распространённых кислотно-основных индикаторов.

Индикатор	Интервал рН перехода окраски	Показатель рТ	Окраска раствора	
			кислая среда	щелочная среда
Метиловый оранжевый	3,0-4,4	4	красная	жёлтая
Фенолфталеин	8,0-10,0	9	бесцветная	малиновая
Лакмус	5,0-8,0	7	красная	синяя

Для того чтобы ошибка титрования была наименьшей, рТ индикатора должно находится как можно ближе к точке эквивалентности. Неправильный выбор индикатора может отразиться на результатах анализа. Точка эквивалентности должна находиться в области перехода окраски индикатора.

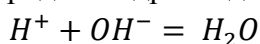
Окончив титрование, проводят точное измерение объёма израсходованного титранта по бюретке. Для этого перед началом титрования отмечают уровень жидкости в бюретке до и после титрования по нижнему краю уровня жидкости (мениску) (рис. 41). Далее определяют концентрацию титруемого раствора по закону эквивалентов:

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2$$

где  $C_{n1}$ ,  $C_{n2}$  – молярная концентрация эквивалента титруемого раствора и титранта, моль/л;  $V_1$  и  $V_2$  – объём титруемого раствора в колбе и объём титранта, пошедший на титрование, мл.

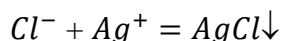
По типу применяемых реакций титриметрический анализ разделяется на:

**1. Кислотно-основное титрование.** В основе этого метода лежит реакция нейтрализации. Его суть сводится к связыванию ионов водорода и гидроксид-ионов с образованием воды:



Титрование кислот проводят титрованием сильных щелочей ( $KOH$ ,  $NaOH$ ), а титрование щелочей – с помощью сильных кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ).

**2. Осадительное титрование.** Данный метод основан на образовании малорастворимых веществ. Например, ионы  $Cl^-$  можно осадить с помощью ионов серебра:



Наиболее распространены методы аргентометрии (титрант –  $AgNO_3$ ), тиоцианатометрии (титрант –  $NH_4SCN$ ), меркурометрии (титрант –  $Hg_2(NO_3)_2$ ) и др.

**3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия).** Метод, основанный на протекании окислительно-восстановительной реакции между титруемым веществом и титрантом. Вещества-восстановители титруют окислителями и наоборот. Сюда относятся перманганатометрия (титрант –  $KMnO_4$ ), йодометрия (титрант –  $KI$ ), дихроматометрия (титрант –  $K_2Cr_2O_7$ ).

**4. Комплексонометрия.** В качестве титранта выступают

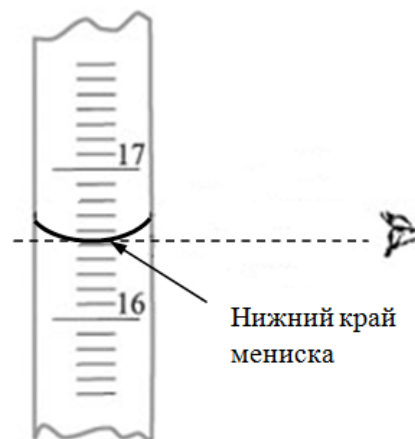


Рис.41. Измерение объёма титранта в бюретке.

производные аминополикарбоновых кислот. Например, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). В результате между определяемым веществом и титрантом протекает реакция с образованием устойчивого комплексного соединения.

К реакции, используемой в титриметрических методах анализа, предъявляются следующие требования: 1) реакция должна протекать быстро; 2) реагенты должны вступать в реакцию в соотношении, указанном в уравнении реакции; 3) реакция должна протекать до конца, то есть являться практически необратимой; 4) основной реакции не должны мешать побочные процессы; 5) точка эквивалентности должна чётко фиксироваться с помощью подобранного индикатора.

### 6.5. Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности раствора от концентрации ионов в нём. Измерение электропроводности проводят с помощью *кондуктометра*, к которому подключен электрод, являющийся датчиком электропроводности (рис. 42). Различают прямую и косвенную кондуктометрию.

*Прямая кондуктометрия* является неселективным методом анализа, так как все виды подвижных ионов, находящихся в растворе, влияют на электропроводность. В таком случае по её измеренному значению нельзя определить количественный состав раствора. Прямую кондуктометрию используют для определения общей концентрации ионов в растворе, например, при непрерывном или периодическом анализе растворов в производственных процессах, степени минерализации природных вод, при контроле промывания осадков и материалов, качества воды после очистки или перегонки.

В практической работе обычно используют градуировочные графики зависимости электропроводности раствора от концентрации того или иного электролита. В кондуктометрическом методе анализа аналитическим сигналом является электропроводность раствора, учитывающая вклад всех присутствующих в растворе ионов.

*Косвенная кондуктометрия* представляет собой *кондуктометрическое титрование (КТ)*. Этот метод основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит изменение электропроводности раствора. Для КТ могут быть использованы реакции всех типов: кислотно-основное взаимодействие, осаждение, окисление-восстановление,



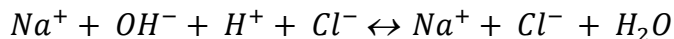
Рис.42. Кондуктометрическая установка.

комплексообразование. Кондуктометрическое титрование не требует применения индикаторов. При этом концентрация титранта должна быть больше, чем определяемого вещества в растворе. Титрант подбирается таким образом, чтобы подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся продуктов значительно различались. Применение кондуктометрического титрования основано на том, что в процессе реакции одни ионы в растворе заменяются на другие, и их подвижности существенно отличаются, что влияет на изменение электропроводности. Чем больше разница в подвижностях ионов, находящихся в растворе в процессе титрования, тем более резким будет изменение электропроводности. Зависимость электропроводности раствора от объёма титранта называется *кондуктометрической кривой*. По её перегибу определяют конец титрования (точку



эквивалентности).

Например, в случае титрования сильного основания NaOH сильной кислотой HCl (рис. 43а) в растворе протекает реакция:



До начала титрования в растворе содержатся только ионы  $Na^+$  и  $OH^-$ , то есть электропроводность раствора определяется суммой их подвижностей:

$$\lambda(NaOH) = \lambda(Na^+) + \lambda(OH^-) = 50,08 + 198 = 248,08 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$$

При добавлении кислоты ионы  $OH^-$  связываются ионами  $H^+$ , а в растворе появляются свободные ионы  $Cl^-$ , подвижность которых существенно ниже, чем у ионов  $OH^-$ , что приводит к снижению электропроводности. В момент, когда кислота полностью нейтрализует щёлочь (в точке эквивалентности), в растворе будут находиться только ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ , и электропроводность будет снижаться:

$$\lambda(NaCl) = \lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-) = 50,08 + 76,31 = 126,39 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

При дальнейшем добавлении кислоты в растворе наряду с уже имеющимися ионами  $Cl^-$  появляются свободные ионы  $H^+$ , тогда электропроводность будет равна:

$$\begin{aligned} \lambda(NaCl) + \lambda(HCl) &= \lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-) + \lambda(H^+) + \lambda(Cl^-) = 50,08 + 76,31 + 349,65 + 76,31 \\ &= 552,35 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \end{aligned}$$

Таким образом, в начале титрования сильного основания сильной кислотой электропроводность раствора снижается, приобретая минимум в ТЭ, после чего снова начинает повышаться. Аналогичный вид будет иметь кондуктометрическая кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

При титровании слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) до точки эквивалентности наблюдается слабое понижение электропроводности, так как в растворах слабых электролитов количество молекул, распавшихся на ионы невелико и их связывание не будет существенно влиять на электропроводность (рис.43б). После достижения точки эквивалентности избыток титранта, являющийся сильным основанием, приводит к резкому возрастанию электропроводности из-за избытка ионов  $OH^-$  ( $H^+$ ). Кривая титрования в этом случае характеризуется менее резким изломом. При титровании очень слабых кислот определить точку эквивалентности становится практически невозможно.

В случае титрования слабой кислоты слабым основанием (или наоборот) ход кондуктометрической кривой аналогичен предыдущему случаю, однако после

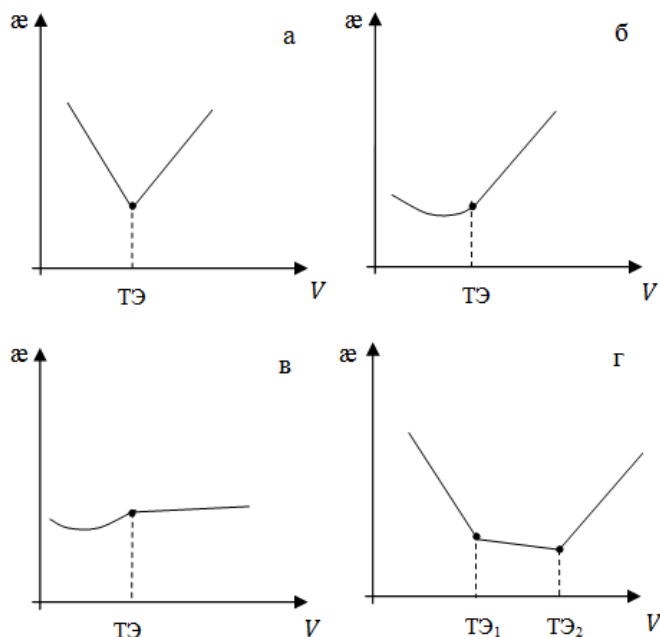


Рис.43. Вид кондуктометрической кривой: а - при титровании сильных кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами); б - при титровании слабой кислоты (основания) сильным основанием (кислотой); в - слабой кислоты (основания) слабым основанием (кислотой); г - при титровании смеси слабой и сильной кислот (оснований) сильным основанием (кислотой).

точки эквивалентности электропроводность раствора растёт слабо. Это связано с тем, что в растворе титранта, являющегося слабым электролитом, количество ионов  $OH^-(H^+)$  незначительно и его добавление будет незначительно влиять на электропроводность (рис. 43в).

Кондуктометрические кривые смеси кислот имеют два излома и трактуются аналогичным образом (рис.43г). Оттитровать каждую кислоту из смеси можно, если их константы диссоциации отличаются не менее, чем на 4 порядка. Аналогичный вид имеют кривые кондуктометрического титрования с использованием реакций осаждения и комплексообразования.

Так как электропроводность раствора зависит от температуры, последняя должна оставаться постоянной в процессе титрования. Определив объём титранта, пошедшего на химическую реакцию по ТЭ, рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

Кондуктометрическое титрование применяют для установления точки эквивалентности в мутных и окрашенных растворах, где нельзя использовать обычные химические индикаторы, изменяющие окраску. Метод используется для дифференцированного титрования смесей кислот и оснований.

К его достоинствам относится возможность титрования очень разбавленных растворов (меньше  $10^{-4}$  моль/л) с погрешностью, не превышающей 2%. Кондуктометрический метод - один из наиболее точных способов определения растворимости малорастворимых соединений.

С помощью метода кондуктометрии можно определить физико-химические свойства растворов - рН, константы диссоциации кислот и оснований, степень диссоциации слабых электролитов, растворимость малорастворимых соединений.

## 6.5. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический анализ проводят в электрохимической ячейке, которая состоит из двух электродов - электрода сравнения и индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор. В результате реакций, протекающих на электродах, возникает гальванический элемент. Электроды подключаются к измерительному прибору, который измеряет разность потенциалов между ними. Разность потенциалов электрода сравнения и индикаторного электрода называется *электродвижущей силой электрохимической ячейки*:

$$ЭДС = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}}$$

Этот метод разделяется на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. **Прямая потенциометрия** основана на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, относительно электрода сравнения и дальнейшем расчёте активности ионов по уравнению Нернста. Предварительно проводится калибровка электрода по стандартному раствору, содержащему потенциалопределяющий ион. Данный метод широко применяется для определения рН растворов, в этом случае используется стеклянный электрод. Создание других ионоселективных электродов позволило расширить возможности прямой потенциометрии. С её помощью можно определять концентрации многих ионов в анализируемом растворе. Прямые потенциометрические методы называют также



Рис. 45. Портативный рН-метр

**ионометрическими** или **ионометрией**. Они позволяют измерять концентрации ионов в растворе до  $10^{-6}$  моль/л. Объем раствора, требуемый для анализа, составляет всего 0,05-0,1 мл.

**Потенциометрическое титрование** основано на химической реакции, протекающей между анализируемым веществом и титрантом. Для анализа подбирают индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов и который обратим по отношению к ионам титранта. Электрод сравнения должен иметь постоянный потенциал. В ходе анализа к исследуемому раствору из бюретки добавляют определенный объем титранта. Так как в результате реакции происходит изменение концентрации ионов в растворе, то изменяется и потенциал индикаторного электрода. По мере добавления рабочего раствора следят за изменением потенциала индикаторного электрода или ЭДС ячейки. Измерения проводят с помощью специальных приборов - **потенциометров**. Такие приборы заводского типа называют **pH-метрами**, так как они предназначены для измерения потенциалов ячеек с применением стеклянного электрода, чувствительного к изменению pH (рис. 45). Для измерений с помощью ионоселективных электродов применяют **иономеры** (рис.46), шкала которых калибруется как в единицах pH, так и в милливольтках. Погрешность измерения составляет 0,1 мВ или 0,001 единицы pH. Точность портативных приборов составляет 0,1 pH.



Рис. 46. Лабораторный иономер.

В точке эквивалентности происходит резкое изменение потенциала электрода. В начале титрант добавляют небольшими порциями, по мере приближения к конечной точке титрования порции уменьшают. Для определения точки эквивалентности применяют три метода:

1) Построение **потенциометрической кривой**. Это график зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис.47 а).

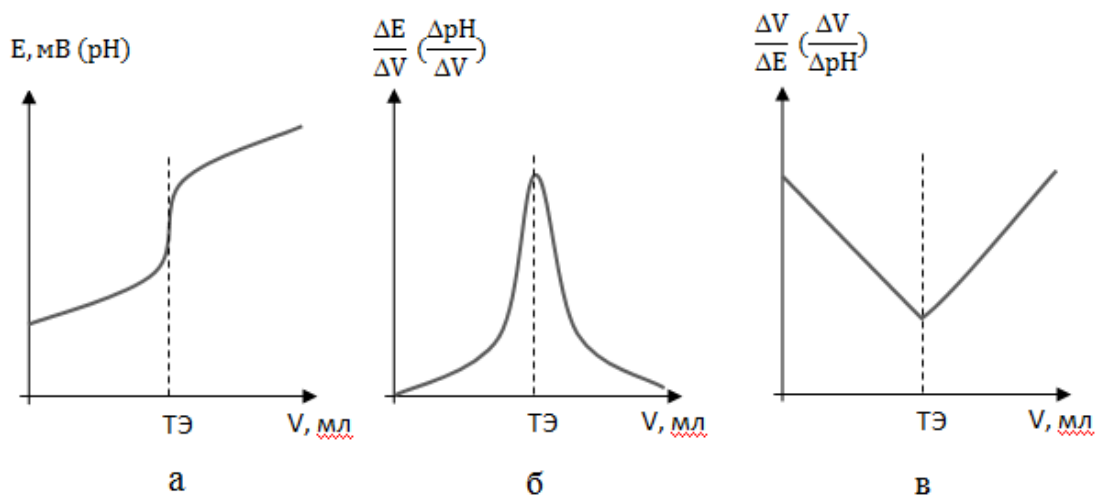


Рис. 47. Вид потенциометрических кривых: а - интегральная кривая; б - дифференциальная кривая; в - кривая Грана.

2) Построение дифференциальной зависимости  $\Delta E/\Delta V$  от  $\Delta V$ . Такая кривая имеет острый максимум в конечной точке титрования (рис.47 б).

3) Метод Грана. Строится зависимость  $\Delta V/\Delta E$  от  $\Delta V$ . Перед точкой эквивалентности и до неё, кривая Грана линейна, а точка пересечения линий будет являться точкой эквивалентности. Этот метод удобен при определении концентрации в разбавленных растворах (рис.47 в).

По кривым потенциометрического титрования определяют объём титранта, пошедший на титрование, а затем определяют концентрацию анализируемого раствора по закону эквивалентов. При потенциометрическом титровании используют все типы реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования. В каждом случае подбирается индикаторный электрод определённого типа. В отличие от прямой потенциометрии потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Оно позволяет определить концентрацию иона в пробе с большой воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях. Потенциометрическое титрование позволяет определить концентрацию ионов, для которых отсутствуют селективные электроды, а также в присутствии мешающих веществ.

Результаты по титрованию оказываются более точны, так как при этом происходит значительный скачок потенциала индикаторного электрода.

### Контрольные вопросы

1. Опишите структуру вещества в жидком состоянии. Что такое кластеры, ассоциаты, броуновское движение?
2. Как рассматривались растворы в теории Дебая-Хюккеля? Что такое диэлектрическая проницаемость? Какова диэлектрическая проницаемость воды?
3. Какие явления происходят в реальных растворах электролитов? Что такое сольватация, сольватная оболочка, гидратация?
4. Что такое активность частиц, как она рассчитывается? Как рассчитать концентрацию отдельных ионов?
5. Что такое коэффициент активности, как он обозначается?
6. Как рассчитать среднюю ионную моляльность, средний ионный коэффициент активности, среднюю ионную активность, коэффициенты активности отдельных ионов?
7. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от концентрации электролита.
8. Что такое ионная сила раствора, как её можно рассчитать? Для чего введено это понятие? Чему равна ионная сила для 1,1 - электролита?
9. Первое приближение теории Дебая-Хюккеля. Для каких значений ионной силы оно выполняется?
10. Закон ионной силы. От чего зависит средний ионный коэффициент активности?
11. Уравнение второго приближения теории Дебая-Хюккеля. Уравнение Гюльтенберга. Для каких условий они применимы?
12. Третье приближение теории Дебая-Хюккеля.
13. Что такое сопротивление и электрическая проводимость раствора?
14. От чего зависит скорость движения ионов в электрическом поле? Как её можно рассчитать? Что такое электрическая подвижность ионов?
15. Что такое удельная электропроводность раствора? Как она рассчитывается? Как её рассчитать для смеси электролитов?

16. Как рассчитать удельную электропроводность для слабых и сильных бинарных электролитов?
17. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора для сильных и слабых электролитов.
18. Как зависит удельная электропроводность раствора от температуры?
19. Как рассчитывается молярная электропроводность для сильных и слабых электролитов?
20. Как рассчитать эквивалентную электропроводность?
21. Как обозначается электропроводность раствора при бесконечном разведении? От чего зависит электропроводность раствора электролитов?
22. Что такое ионная электропроводность (электролитическая подвижность ионов)? Как она рассчитывается?
23. Что такое предельная подвижность ионов? Как ее можно рассчитать? У каких ионов она наибольшая и почему?
24. Сформулируйте закон независимого движения ионов. Чему равна электропроводность раствора при бесконечном разведении?
25. Как рассчитывается коэффициент электрической проводимости? Как рассчитать степень диссоциации слабого электролита?
26. Приведите уравнения расчета электропроводности: закон квадратного и кубического корня.
27. Как рассчитать электропроводность для смеси электролитов?
28. На чём основаны электрохимические методы анализа? На какие группы они разделяются?
29. Что такое электрод, электролит, электрохимическая ячейка?
30. Концентрационная и электрохимическая поляризация.
31. Индикаторные (рабочие) электроды, электроды сравнения и вспомогательные электроды. Из чего их изготавливают и принцип их работы.
32. Что такое потенциалоопределяющие ионы? На каких типы делятся электроды?
33. Электроды 1 рода. Металлические электроды. Амальгамные электроды. Газовые электроды. Уравнение Нернста.
34. Электроды 2 рода. Хлорсеребряный и каломельный электрод.
35. Редокс-электроды.
36. Характеристика ионоселективных электродов.
37. Стеклокислотный электрод, его характеристика и метод калибровки.
38. На чём основаны методы титриметрического анализа? Что такое титрант, стандартный или рабочий раствор, аликвота?
39. Опишите методику кислотно-основного титрования. Как изменяется рН раствора во время реакции?
40. Что такое индикатор, область перехода индикатора, рТ индикатора?
41. Что такое точка эквивалентности, как её можно определить?
42. Как определить объём титранта, пошедшего на титрование? Закон эквивалентов.
43. Типы титриметрического анализа: кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное, комплексометрическое титрование.
44. Требования к реакциям для проведения титриметрического анализа.
45. На чём основан метод кондуктометрического анализа?
46. Принцип прямой кондуктометрии. В каких случаях можно применять прямую кондуктометрию?

47. На чём основано кондуктометрическое титрование? Что такое кондуктометрическая кривая?
48. Какой вид имеет кондуктометрическая кривая при титровании сильных электролитов сильными?
49. Как изменяется электропроводность раствора при титровании сильных электролитов слабыми или наоборот?
50. Как выглядит кондуктометрическая кривая при титровании смеси двух электролитов?
51. Как определить точку эквивалентности и концентрацию вещества в растворе методом КТ?
52. В каких случаях применяют метод КТ и в чём его преимущества?
53. На чём основан потенциометрический метод анализа? Что такое ЭДС электрохимической ячейки?
54. Метод прямой потенциометрии.
55. Сущность метода потенциометрического титрования.
56. Какой вид может иметь потенциометрическая кривая? Как определить точку эквивалентности?
57. Какие реакции можно использовать при потенциометрическом титровании и в чём преимущества метода?

## Список литературы

1. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др. ; Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие / Б. М. Стифатов, М.А. Лосева, Ю.В. Рублинецкая. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2004. - 184 с.
3. Е.И. Короткова. Физико-химические методы исследования и анализа: учебное пособие / Е.И. Короткова, Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова, О.А. Воронова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 177 с.
4. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - М.: Химия, 1970. - 472 с.
5. Дмитриевич И.Н., Пругло Г.Ф., Фёдорова О.В., Комиссаренков А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.Ш. Хроматографические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения. - СПб.: СПб ГТУРП, 2014. - 53с.
6. Молекулярно-абсорбционный метод анализа органических веществ: учеб.-метод. пособие / Е.В. Черданцева, И. В . Гейде, В. Г. Китаева, В. М. Зыскин, Н. В. Марина, А. И . Матерн; под общ. ред. И. В. Гейде; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 96 с.
7. Титриметрические методы анализа: учебно-методическое пособие / Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 100 с.
8. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию: учебное пособие для хим. спец. вузов: - М.: Высш. шк., 1983. - 240 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. - 519 с.
10. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — 2\_е изд., испр. и перераб. — М.: Химия, КолосС, 2006.— 672 с.
11. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр. - М.: Химия 1976. - 488 с.
12. Кубасов В.Л., Зарецкий С.А. Основы электрохимии: Учебник для техникумов. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия, 1985. - 168 с.
13. Физическая химия. В 2 кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов/ К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; Под ред. К.С. Краснова. - 3-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2001. - 319 с.
14. Байрамов В.М. Основы электрохимии: Учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений/ В.М. Байрамов; Под ред. В.В. Лунина. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 240 с.
15. Физико-химические методы исследований: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т; сост.: Ю.И. Коваль. – Новосибирск, 2015. – 165 с.

Приложение 1. Сертификат качества реактива.

Класс, шифр  
8212; 8012(ЖД)

ПАСПОРТ №890

на натр еокий (натрий гидроксид) технический гранулированный СТО 00203275-206-2007

Номер партии:	88	Количество мест:	60
Дата изготовления:	21.07.2011	Масса нетто:	60 тн
Вес мешка:	25 кг	Масса брутто:	61,5 тн
Вес нетто пакета:	1 тн	Вес 60 поддонов:	1200 кг
Вес брутто пакета:	1,025 тн	Вес пустых мешков:	270 кг
Кол-во мест в пакете:	40 меш	Вес палетки:	30 кг

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

№ п.п.	Наименование показателей	Значение		Фактически
		Марка ГР Высший сорт ОКП 21 3211	Марка ГР Первый сорт ОКП 21 3211	
1	Внешний вид	Гранулы сферической или полусферической формы	Гранулы сферической или полусферической формы	соотв
2	Цвет	Белый	Белый (допускается оттенки от розового до тёмно-серого)	соотв
3	Массовая доля гидроксида натрия (едкого натра, натрия гидроксида) (NaOH), %, не менее	99,5	99	99,7
4	Массовая доля углекислого натрия (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) %, не более	0,5	1	0,42
5	Массовая доля натрия хлорида, %, не более	0,005	0,01	<0,002
6	Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) %, не более	0,005	0,005	<0,005
7	Массовая доля железа в пересчете на оксид железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0,002	0,004	0,0008

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОТК: Продукт соответствует требованиям СТО 00203275-206-2007 (с изменением №1). Марка ГР Высший сорт ОКП 21-3211



Приложение 2. Фрагмент атласа спектральных линий.

