



ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

учебное пособие

*для химико-технологических
специальностей профессиональных центров*



Йыхви, 2012

INSTRUMENTAALANALÜÜS

Käesolev õppematerjal on valminud „Riikliku struktuurivahendite kasutamise strateegia 2007-2013” ja sellest tuleneva rakenduskava „Inimressursi arendamine” alusel prioriteetse suuna „Elukestev õpe” meetme „Kutseõppe sisuline kaasajastamine ning kvaliteedi kindlustamine” programmi Kutsehariduse sisuline arendamine 2008-2013” raames.

Õppematerjali autorid: **Valentina Pungner, Larisa Grigorieva**

Retsensent Nina Oshchepkova

Õppematerjali lihtlitsents kuulub SA INNOVE'le aastani 2018 (kaasa arvatud).

ISBN 978-9949-513-09-3 (pdf)

Selle õppematerjali koostamist toetas Euroopa Liit

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие создано в рамках программы «Содержательное развитие профессионального образования 2008–2013», поддерживаемой Европейским Социальным Фондом (ЕСФ).

Пособие предназначено в первую очередь для учащихся профессиональных образовательных центров и студентов колледжей, обучающихся по программам, связанным с химией, химической технологией и химической техникой. Пособие может быть интересно и другим учебным заведениям, инженерам, техникам и всем, интересующимся актуальными проблемами химической промышленности.

Модуль «Инструментальный анализ» включен в государственную программу «Химия и технология процессов» в 2008 году и в настоящее время входит в учебный план специальности «Оператор химических процессов», где могут обучаться выпускники гимназий, имеющие среднее образование.

Основная задача модуля - изучение методов и аппаратуры инструментального анализа, приобретение навыков выполнения лабораторно-практических работ с использованием современной лабораторной техники.

Составители учебного пособия:

- Валентина Пунгер – старший преподаватель Ида-Вирумааского Центра Профессионального образования
- Лариса Григорьева – доцент Вирумааского Колледжа Таллиннского Технического Университета

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	1
СОДЕРЖАНИЕ	2
1 Введение	4
1.1 Назначение и классификация методов инструментального анализа	4
1.2 Точность результата в инструментальном анализе	8
1.3 Правила техники безопасности в лабораториях инструментального анализа	18
1.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля	20
2 Электрохимические методы анализа	21
2.1 Электрическая проводимость	22
2.2 Закон разведения (разбавления) Оствальда	28
2.3 Кондуктометрия	30
2.3.1 Прямой кондуктометрический метод анализа	30
2.3.2 Кондуктометрическое титрование	32
2.3.3 Аппаратура кондуктометрии	36
2.3.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Кондуктометрия»	41
2.4 Кулонометрия	43
2.4.1 Аппаратура кулонометрии	45
2.4.2 Техника проведения кулонометрических определений	48
2.4.3 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Кулонометрия»	52
2.5 Потенциометрия	53
2.5.1 Электродный потенциал	53
2.5.2 Электроды потенциометрии	56
2.5.3 Кривые потенциометрии	62
2.5.4 Прямой потенциометрический метод анализа	64
2.5.5 Потенциометрическое титрование	65
2.5.6 Аппаратура потенциометрии	68
2.5.7 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Потенциометрия»	72
3 Фотометрия и спектрофотометрия	74
3.1 Теоретические основы фотометрии. Закон Бугера-Ламберта-Бера	74
3.2 Методы фотометрии	78
3.2.1 Визуальная колориметрия	79
3.2.2 Фотоэлектродколориметрия	79
3.2.3 Спектрофотометрия	85
3.2.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Фотометрия и спектрофотометрия»	91
4 Хроматография	92
4.1 Классификация хроматографических методов	93
4.2 Газовая хроматография	95
4.2.1 Теоретические основы газовой хроматографии	96
4.2.2 Принципиальная схема газового хроматографа	99
4.2.3 Основные узлы приборов для хроматографического анализа	101
4.2.4 Методы качественного и количественного анализа в газовой хроматографии	107
4.2.5 Современные газовые хроматографы и области их использования	111
4.2.6 Применение газовой хроматографии	114
4.2.7 Расчеты в газовой хроматографии	115
4.3 Жидкостная хроматография	116
4.3.1 Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии	117
4.3.2 Основные величины жидкостной хроматографии	123
4.3.3 Адсорбенты жидкостной хроматографии	124
4.3.4 Элюенты жидкостной хроматографии	127
4.3.5 Аппаратура для жидкостной хроматографии	128
4.3.6 Расчеты в жидкостной хроматографии	131
4.4 Вопросы для самоконтроля по теме «Газовая и жидкостная хроматография»	132
4.5 Планарная хроматография	135
4.5.1 Бумажная хроматография	135
4.5.2 Тонкослойная хроматография	141
4.5.3 Аппаратура для проведения тонкослойной хроматографии (ТСХ)	147
4.5.4 Вопросы для самоконтроля по теме «Планарная хроматография»	152
5 Рефрактометрия	153
5.1 Теоретические основы рефрактометрии	153

5.2	Аппаратура рефрактометрии	157
5.2.1	Рефрактометр ИРФ-454Б.....	159
5.2.2	Дигитальный рефрактометр Abbemat 550.....	164
5.2.3	Порядок проведения рефрактометрического анализа	169
5.3	Применение рефрактометрии.....	170
5.4	Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Рефрактометрия»	173
6	Методические указания для проведения лабораторно-практических работ	174
6.1	Электрохимия	174
6.1.1	Определение уксусной кислоты методом прямой кондуктометрии.....	174
6.1.2	Определение влагосодержания топлив методом кулонометрии	176
6.1.3	Определение нитратов методом прямой потенциометрии.....	179
6.1.4	Определение натриевой щелочи в образце натронной извести методом потенциометрического титрования	181
6.2	Фотометрия и спектрофотометрия.....	184
6.2.1	Спектрофотометрическое определение аммонийного азота.....	184
6.3	Хроматография	187
6.3.1	Разделение и обнаружение катионов в воде методом бумажной радиальной хроматографии.	187
6.4	Рефрактометрия	189
6.4.1	Рефрактометрическое определение бинарных органических смесей	189
	Использованная литература	191

1 ВВЕДЕНИЕ

1.1 Назначение и классификация методов инструментального анализа

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента.

В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе). Количественный анализ веществ проводят двумя способами:

- определение количества вещества по его физическим свойствам;
- определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора.

Подробное рассмотрение приведено в конкретных разделах инструментальных методов анализа.

Инструментальные методы анализа могут включать:

- химические превращения определяемого соединения;
- растворение образца;
- концентрирование анализируемого компонента;
- маскирование мешающих веществ и др.

В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в инструментальном анализе в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Классификация инструментальных методов

Инструментальные методы классифицируют в соответствии с используемыми для измерений свойствами веществ:

- **оптические** - основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;
- **электрометрические** - измеряют электрические параметры растворов веществ;
- **резонансные** - используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;

- **радиометрические** - измеряют количество веществ по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;
- **термические** - измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ;
- **хроматографические** - применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;
- **масс-спектральные** - основаны на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;
- **ультразвуковые** - измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора и пр.

Различные инструментальные методы анализа могут очень сильно отличаться по чувствительности. Чувствительность каждого метода определяется двумя факторами:

- интенсивностью измеряемого физического свойства;
- чувствительностью детекторов сигнала в приборе для инструментального анализа.

Мало интенсивными свойствами является, например, такие оптические свойства:

- преломление светового луча (рефрактометрия);
- вращение плоскости поляризации света (поляриметрия).

Мало интенсивные свойства имеют низкую чувствительность и применяются при анализе сравнительно концентрированных растворов веществ.

Высокую интенсивность могут иметь, например, такие свойства:

- поглощение света растворами веществ,
- линии в эмиссионном спектре элементов,
- флюоресценция,
- радиоактивность и ряд других свойств.

Инструментальные методы анализа могут иметь чувствительность от $1 \cdot 10^{-6}$ г (фотометрические методы) до $1 \cdot 10^{-15}$ г (радиометрические методы).

Высокая чувствительность многих методов объясняется свойствами применяемых детекторов сигнала в приборах. Например, электрохимические методы (полярография, кулонометрия) имеют высокую чувствительность благодаря применению высокочувствительных регистраторов тока и потенциала.

Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность - селективность. Ряд инструментальных методов, например рефрактометрия, интерферометрия, не селективны и используются в тех случаях, когда анализируются либо индивидуальные вещества, либо несложные смеси (из 2 – 3 веществ).

Высокую селективность имеют методы, основанные на характерных свойствах молекул, функциональных группировок, атомов, например:

- радиоактивность;
- способность к электрохимическому восстановлению или окислению;
- эмиссионные и абсорбционные спектры, по линиям эмиссионного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии.

Эти методы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, научных исследованиях.

Правильность инструментальных методов анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним строго определёнными закономерностями. Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального анализа предварительно проводят калибровку аналитических приборов, определяют зависимость физического свойства от количественного содержания определяемого вещества. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов. Стандартными образцами называют вещества или материалы, имеющие известный постоянный состав и свойства.

На воспроизводимость инструментальных методов помимо общих причин (точность отмеривания, точность взвешивания и др.) влияет стабильность работы аналитического прибора. Она зависит от постоянства напряжения электропитания приборов и стабильности работы детекторов. Постоянство напряжения электропитания обеспечивают стабилизаторы напряжения. Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3 - 5 измерений образца.

Точность инструментальных методов сильно колеблется в зависимости от метода.

Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два основных приема: методы прямых измерений и титрования.

В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимость сигнала от природы вещества - основа качественного анализа.

В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид

$$I = a + bc \quad \text{уравнение связи}$$

где

I - **интенсивность сигнала** (например оптическая плотность в спектрофотометрии);

c - **концентрация**;

a и ***b*** - **постоянные**, причем во многих случаях $a = 0$ (например, спектрофотометрия,)

В ряде методов инструментального анализа уравнение связи установлено теоретически, напр. закон Бугера-Ламберта-Бера (фотометрический анализ).

Численные значения констант в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных растворов и т.д.

Наибольшее распространение в практике получили следующие методы определения констант уравнения связи или, что то же самое, методы количественного анализа с помощью физико-химических измерений:

Метод градуировочного графика. Измеряют интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах

$$I = f(c) \text{ или } I = f(\lg c),$$

где c - концентрация компонента в стандартном растворе или стандартном образце.

В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию.

Метод титрования. Измеряют интенсивность аналитического сигнала I в зависимости от объема V добавленного титранта. По кривой титрования $I=f(V)$ находят точку эквивалентности и рассчитывают результат по обычным формулам титриметрического анализа.

Физико-химические методы анализа часто используют при определении низких содержаний веществ (порядка 10^{-3} % и менее), где классические химические методы анализа обычно неприменимы. В области средних и высоких концентраций химические и физико-химические методы анализа успешно конкурируют между собой, взаимно дополняя друг друга.

Методы инструментального анализа развиваются в направлении поиска новых химико-аналитических свойств вещества, увеличения точности анализа, конструирования новых прецизионных аналитических приборов, совершенствования существующих методик и автоматизации анализа.

1.2 Точность результата в инструментальном анализе

Все аналитические определения проводятся с определенной точностью. Даже при тщательном выполнении аналитического определения в силу разных причин возможны расхождения результатов анализа. Чтобы уменьшить влияние этих расхождений, используют разные приемы, например, проведение нескольких параллельных определений или применение методов математической статистики для оценки влияния погрешностей эксперимента на результат анализа и др.

Искомый результат не может быть более точным, чем точность применяемого метода инструментального анализа, который, в свою очередь, основан на использовании измерительных приборов, характеризующихся определенным классом точности, квалификации реагентов и воды определенной чистоты. На точность результатов измерений влияют многие различные факторы, в том числе:

- квалификация оператора;
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды (температура, влажность, загрязнение воздуха и т.д.);
- чистота реактивов;
- время между измерениями.

Различия между результатами измерений, выполняемых разными операторами и/или с использованием различного оборудования, как правило, будут больше, чем между результатами измерений, выполняемых в течение короткого интервала времени одним оператором с использованием одного и того же оборудования.

Точные концентрации в аналитических определениях (нормальные C_N ¹, молярные C_M ², моляльные C_m ³, выраженные через титр T ⁴ или содержащие поправку K ⁵) должны содержать 4 значащие цифры.

Недопустимо писать 0,13 н вместо 0,1327 н или 0,0013 г/мл вместо 0,001325 г/мл. В то же время бессмысленно выражать поправочный коэффициент K в виде числа 0,456719123, вместо того, чтобы написать 0,4567: точность результата анализа от этого не повысится, лишь увеличится число недостоверных цифр.

¹ Нормальная (эквивалентная) концентрация C_N показывает, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора, $\left[\frac{\text{г-ЭКВ}}{\text{л}} \right]$;

² Молярная концентрация (молярность) C_M показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 л раствора, $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}} \right]$;

³ Моляльная концентрация (моляльность) C_m показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1000 г растворителя, $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{1000 \text{ г}} \right]$;

⁴ Титр T показывает, сколько грамм растворенного вещества содержится в 1 мл (1 л) раствора, $\left[\frac{\text{г}}{\text{мл}} \text{ или } \frac{\text{г}}{\text{л}} \right]$;

⁵ Поправка (поправочный коэффициент) K показывает, во сколько раз изменилась концентрация раствора, величина безразмерная.

Ошибки эксперимента

Даже самый опытный лаборант не застрахован от ошибок при проведении анализа. Различают три основных вида ошибок эксперимента:

- Грубые ошибки – их также называют промахами эксперимента;
- Систематические;
- Случайные.

Грубые ошибки (промахи) эксперимента возникают в следующих случаях:

- Нарушение правил выполнения аналитических операций:
 - а) Неверное взятие навески;
 - б) Неверный отбор аликвотного (или другого) объема;
 - в) Потеря вещества (анализируемого или рабочего) при пересыпании или переливании при перенесении из одного сосуда в другой;
 - г) Неверное фильтрование или озоление и т.п.
- Неверное снятие показаний приборов;
- Неверный отсчет по бюретке;
- Внезапное изменение условий измерения;
- Арифметические ошибки в вычислениях и т.п.

Наличие грубых ошибок проявляется в том, что среди сравнительно близких результатов наблюдается одна или несколько величин, заметно выделяющихся по значению из общего ряда. Такое измерение выявляют (например, методом Q-критерия) и отбрасывают. Однако, в большинстве случаев нельзя сразу признать тот или иной результат неверным только потому, что он «выскакивает» из общего ряда. В таких случаях нужно провести дополнительные исследования.

Систематические ошибки – это ошибки, повторяющиеся при параллельных определениях и вызываемые факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений, среди них:

- Инструментальная ошибка – вызвана ограниченной точностью измерительного прибора (класс точности прибора указывается в его заводском паспорте);
- Неверный расчет массы навески для анализа;
- Использование недостаточно чистых реагентов (для инструментального анализа необходимо использовать реактивы с квалификацией чистоты не ниже чем «чистый для анализа»);
- Приготовление рабочих растворов на недостаточно очищенной воде;
- Работа с некалиброванной мерной посудой (колбами, пипетками, бюретками и т.п.);
- Использование рабочих растворов с неверно установленными концентрациями;
- Пренебрежение температурными поправками для измерительных приборов, посуды, физических показателей;
- Работа с очень маленькими навесками, приводящими к большим ошибкам при взвешивании;
- Использование в течение одной работы разных весов или другого оборудования, каждые из которых имеют свою погрешность (взвешивания) и др.

В результате систематических ошибок больших отклонений данных не наблюдается, при выполнении параллельных определений происходит воспроизводимость результатов, которая ложно может быть принята за доказательство их правильности. Источник систематической ошибки может быть обнаружен и устранен при внимательном отношении к

работе (введение поправки на точность прибора, калибровка мерной посуды, своевременная поверка приборов, весов, использование реактивов соответствующей квалификации, учет массы золы фильтра, использование одного и того же оборудования при проведении определенного анализа и т.п.).

Случайные ошибки эксперимента обусловлены факторами, не поддающимися учету – колебаниями температуры, порывами сквозняка (например, во время взвешивания), вибрацией измерительных устройств, вызванной, например, работающей вытяжкой или даже движением тяжелого транспорта за окном лаборатории, а также индивидуальными особенностями и опытом работы лаборанта (нечеткое фиксирование точки эквивалентности при титровании, погрешности при взвешивании, осаждении, фильтровании и т.п.). Случайные ошибки эксперимента возникают под воздействием большого числа факторов, влияние которых незначительно, но их нельзя выделить и учесть в отдельности. От случайных ошибок избавиться невозможно, можно лишь приближенно оценить их влияние на погрешность эксперимента. Для этого проводят обработку экспериментальных данных методом математической статистики, и конечный результат анализа в данном случае показывается как интервал, в который с определенной степенью вероятности (например, с вероятностью в 95 %) входит полученная в результате анализа величина.

Условия получения надежных результатов инструментального анализа

Выполнение следующих несложных правил позволит получить наиболее надежный результат инструментального анализа, снизив до минимума влияние на него ошибок и погрешностей эксперимента:

1. Использование персонала, имеющего соответствующий уровень образования, полномочий и ресурсов;
2. Проведение эксперимента на высоком техническом уровне: хорошее освещение (лучше – дневное), использование поверенного оборудования, калиброванной посуды, соответствующей чистоты реагентов, воды и т.п.;
3. Использование соответствующей стандарту методики анализа и избегание малейших отступлений от нее;
4. Правильный выбор индикатора, емкости посуды и ее класса точности;
5. Неизменность внешних и внутренних условий (выполнение определений при соблюдении условий повторяемости), т.е. в пределах короткого интервала времени, одним и тем же оператором, на одном и том же оборудовании, без какой бы то ни было промежуточной перекалибровки аппаратуры (если методикой анализа не предусмотрено обратного);
6. Определение временного интервала проведения измерений, то есть времени между датой получения проб и датой завершения всех измерений;
7. Верная обработка (в том числе статистическая) экспериментальных данных.

Метод исключения грубых ошибок (промахов) эксперимента – Q-тест

Число аналитических определений n	Q _{табл}
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

Q-тест призван выявлять грубые ошибки (промахи) аналитических определений и всегда проводится перед статистической обработкой результатов эксперимента.

Суть метода заключается в расчете величины Q – так называемого критерия промаха и сравнении его с табличной величиной (рис. 1.1.). Если рассчитанный по полученным экспериментальным данным Q критерий промаха окажется больше табличной величины – это промах, его нужно исключить и не акцептировать при последующих расчетах результата анализа.

Рис. 1.1. Табличные значения Q-критерия (доверительная вероятность 0,9).

Критерий промаха Q рассчитывается по формуле:

$$Q = \frac{|X_1 - X_2|}{|X_{\min} - X_{\max}|}$$

где X_1 – сомнительный результат, X_2 – результат, который ближе всего к X_1 ;
 $|X_{\min} - X_{\max}|$ – размах варьирования, разность между минимальной и максимальной значениями определяемой величины.

Пример 1. При спектрофотометрическом анализе раствора органического красителя получены значения оптической плотности, равные 0,376; 0,398; 0,371; 0,366; 0,372 и 0,379. Содержит ли эта серия грубые ошибки (промахи)? Чему равно среднее значение оптической плотности?

Решение примера 1.

Располагаем полученные результаты в порядке возрастания:

0,366	0,371	0,372	0,376	0,379	0,398
-------	-------	-------	-------	-------	-------

Таким образом, промахами могут оказаться значения 0,366 (минимальное из этого ряда) и 0,398 (максимальное из этого ряда). Их и необходимо проверить. Рассчитываем Q^{\min} и Q^{\max} :

$$Q^{\min} = \frac{|0,366 - 0,371|}{|0,366 - 0,398|} = \frac{0,005}{0,032} = 0,16 \quad Q^{\max} = \frac{|0,379 - 0,398|}{|0,366 - 0,398|} = \frac{0,005}{0,032} = 0,59$$

Табличное значение Q-критерия для шести аналитических определений (доверительная вероятность 0,9) равно 0,56. Сравнивая рассчитанные критерии промахов для минимального ($0,16 < 0,56$) и максимального ($0,59 > 0,56$) значений делаем выводы, что значение 0,398 – промах, его нужно исключить.

После исключения грубой ошибки определения оптической плотности со значением 0,398 необходимо проверить, не является ли промахом ближайшее к нему значение – 0,379. Для этого рассчитаем для данного значения величину критерия промаха:

$$Q^{\max 1} = \frac{|0,376 - 0,379|}{|0,366 - 0,379|} = \frac{0,003}{0,013} = 0,23.$$

Сравним рассчитанное значение с величиной табличного Q-критерия для пяти, теперь уже, аналитических определений: $0,23 < 0,64$. Следовательно, значение оптической плотности 0,379 промахом не является.

Рассчитываем среднее значение оптической плотности $D^{\text{сред}}$:

$$D^{\text{сред}} = \frac{0,366 + 0,371 + 0,372 + 0,376 + 0,379}{5} = 0,373.$$

Ответ: В серии значений оптической плотности промахом оказалось значение 0,398. Средняя оптическая плотность органического красителя 0,373.

Обработка экспериментальных данных методом математической статистики

Даже точные наблюдения могут привести к неточным выводам, если опытные данные обработаны неверно. Поэтому обработка результатов анализа – не менее ответственная операция, чем выполнение собственно эксперимента. Аналитические операции инструментального анализа и его измерения неизбежно сопровождаются ошибками, поэтому необходимо не только учитывать и оценивать погрешности при вычислениях, но и статистически обрабатывать полученную в результате эксперимента (анализа) информацию, анализировать ее. Метод математической статистики позволяет оценить влияние случайных ошибок на результат инструментального анализа.

Терминология. Статистические характеристики случайных ошибок

Метод математической статистики использует следующие понятия термины и определения:

Измеренное значение – наблюдаемое значение массы, объема, показания измерительного прибора или другой величины, определяемой химиком-аналитиком при анализе вещества;

Результат – конечное значение измеряемой величины, полученное в результате измерения и проведения всех операций и расчетов;

x – варианта – числовое значение, используемое для статистической обработки экспериментальных данных. Им может быть как измеренное значение, так и результат. Обозначается символом «x» с индексом порядкового номера измерения: $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$;

$x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ – ряд вариант – выборочная совокупность – некоторое число вариантов ($x_1, x_2, x_3 \dots x_n$), эквивалентных друг другу со статистической точки зрения; например, результаты повторных анализов одного и того же вещества одним и тем же методом;

$x_{\text{сред}}$ – среднее значение – наиболее близкое к истинному значению определяемой величины, рассчитывается как среднее арифметическое из всего ряда измерений:

$$x_{\text{сред}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n};$$

Разброс (размах) – колебание вариант, различающиеся по величине результаты, полученные при обработке нескольких измеренных значений в результате параллельных анализов одного и того же образца;

n – выборочная совокупность – общее число вариант в ряду (соответствует числу выполненных химико-аналитических определений);

$\sum x$ – сумма ряда;

$x_{ист}$ – истинное значение – идеальный конечный результат анализа. Нахождение точной величины « $x_{ист}$ » невозможно, так как из двух необходимых для этого величин (систематическая ошибка σ и среднее значение измеряемой величины $x_{сред}$) известна только одна:

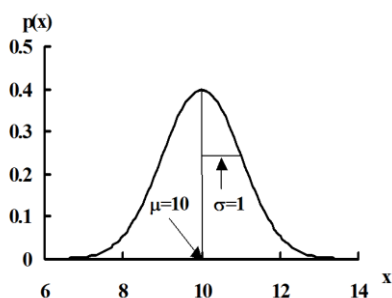


Рис. 1.2. Закон распределения результатов химического анализа – Гауссово распределение.

$$\sigma = |x_{сред} - x_{ист}|$$

Поэтому истинное значение « $x_{ист}$ » всегда является недостижимым пределом, к которому можно приблизиться, но не достигнуть, ввиду того, что всякое измерение неизбежно связано с погрешностями.



Рис. 1.3. **Карл Фридрих Гаусс** (1777-1855).

Учитывая это, находят не истинное значение измеряемой величины, а только пределы (доверительный интервал, или неопределенность результата измерения), в которых оно с данной степенью вероятности заключено. Нахождение этих пределов – предмет статистической обработки результатов анализа. Расчет границ доверительного интервала случайной величины возможен лишь в предположении, что эта величина подчиняется закону распределения, характеризующему частоту появления значения случайной величины при ее многократном воспроизведении. Закон распределения результатов химического анализа можно удовлетворительно аппроксимировать так называемой функцией нормального (или гауссова) распределения (Рис. 1.2.):

Немецкий математик, астроном и геодезист. Среди трудов Гаусса теория чисел, геометрия поверхностей, теории электричества и магнетизма и др.

$$P(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

μ – положение максимума – значение результата – $x_{сред}$;

σ - ширина "колокола", то есть воспроизводимость результатов – пропорциональна стандартному отклонению S (с коэффициентом пропорциональности Стьюдента) – ошибка среднего ϵ_p ;

Неопределенность (доверительный интервал) – $x_{сред} \pm \epsilon_p$ – в этом интервале с соответствующей вероятностью (например, 0,95) находится истинное значение « $x_{ист}$ » (при отсутствии систематических погрешностей);

P – заданная доверительная вероятность (от англ. «probability») – вероятность, с которой аналитик гарантирует результат анализа. Обычно принимается равной 0,95 (за исключением специально оговоренных случаев), так как при слишком малых значениях P выводы становятся недостаточно надежными, а слишком большие (близкие к 1) значения брать тоже нецелесообразно, так как в этом случае доверительные интервалы оказываются слишком широкими, малоинформативными;

ε_p – *ошибка среднего значения* – ширина неопределенности среднего значения результата, пропорциональна величине его стандартного отклонения:

$$\varepsilon_p = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{p,f};$$

Численные значения коэффициентов пропорциональности $t_{p,f}$ были впервые рассчитаны английским математиком и статистиком Вильямом Госсетом (William Sealey Gosset; рис. 1.4 и 1.5.), подписывавшим свои труды псевдонимом Стьюдент, и потому называются коэффициентами Стьюдента. Они зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа степеней свободы f , соответствующего стандартному отклонению S ;



Рис. 1.4. Вильям Госсет (1876-1937).

Английский статистик. Работая в начале 20-го столетия на пивоваренных заводах Гиннеса, предложил t -критерий Стьюдента, подписав свою статью о нем псевдонимом "Student".

Рис. 1.5. Коэффициенты Стьюдента для различных чисел степеней свободы f и значений доверительной вероятности P

f	$P = 0.90$	$P = 0.95$	$P = 0.99$	$P = 0.999$
1	6.31	12.71	63.66	636
2	2.92	4.30	9.93	31.6
3	2.35	3.18	5.84	12.9
4	2.13	2.78	4.60	8.61
5	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.90	2.37	3.50	5.41
8	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.76	2.15	2.98	4.14
15	1.75	2.13	2.95	4.07
16	1.75	2.12	2.92	
17	1.74	2.11	2.90	
18	1.73	2.10	2.88	
19	1.73	2.09	2.86	
20	1.73	2.09	2.85	3.85
30	1.70	2.04	2.75	3.65
40	1.68	2.02	2.71	3.55
60	1.67	2.00	2.66	3.46
∞	1.65	1.96	2.58	3.29

***f* – число степеней свободы** – это число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними (от англ. «freedom»), так как среди *n* слагаемых только (*n*-1) независимых (поскольку по *n*-1 значениям x_i и среднему всегда возможно вычислить недостающее *n*-е слагаемое):

$$f = n - 1;$$

***d* – отклонение** – разность между вариантой и средним ряда: $d = x - x_{\text{сред}}$; обладает важным свойством: сумма всех положительных и отрицательных отклонений от среднего равны между собой: $\sum d = 0$;

Мера разброса данных относительно среднего. Характеризуется тремя параметрами:

а. Дисперсией *V*:
$$V = S^2 = \frac{\sum d^2}{n-1} ;$$

в. Абсолютным стандартным отклонением (среднеквадратичной ошибкой):

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} ;$$

с. Относительным стандартным отклонением:
$$S_r = \frac{S}{x_{\text{сред}}} .$$

Дисперсия, абсолютное и относительное стандартные отклонения характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа. В химическом анализе для характеристики воспроизводимости обычно используют не дисперсию, а абсолютное или – чаще всего – относительное стандартное отклонение. Это объясняется соображениями практического удобства: размерности «*S*» и «*x*» совпадают, поэтому абсолютное стандартное отклонение можно непосредственно сопоставлять с результатом анализа. Величина же «*S_r*» - безразмерная и потому наиболее наглядная. С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и даже методов в целом;

Воспроизводимость (рус.), (kokkulangevus (эст.), reproducibility (англ.)) – параметр, характеризующий точность метода измерения. Отражает отклонение отдельных измерений от их среднего арифметического значения, зависит только от случайных факторов и не связана с истинным значением измеряемой величины. Воспроизводимость определяется случайной ошибкой, выражается через абсолютное (среднеквадратичное) и относительное стандартные отклонения и дисперсию результатов измерений;

Правильность (рус.), (täpsus (эст.), trueness (англ.)) – параметр, наряду с воспроизводимостью характеризующий точность метода измерения.

Порядок статистической обработки экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных методом математической статистики всегда проводится после выявления и удаления грубых ошибок определений (промахов), призвана оценить влияние случайных ошибок на результат эксперимента, и позволяет рассчитывать интервал, в который с определенной степенью вероятности входит искомый результат.

Порядок проведения статистической обработки экспериментальных данных следующий:

1. Выполнение необходимого числа параллельных определений *n*, выявление и удаление промахов;

2. Расчет среднего значения: $x_{\text{сред}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$;
3. Нахождение отклонения d , квадрата отклонения d^2 и суммы квадрата отклонения $\sum d^2$:
 $d = x - x_{\text{сред}}$;
4. Вычисление стандартного отклонения S : $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$;
5. Определение относительного стандартного отклонения S_r : $S_r = \frac{S}{x_{\text{сред}}}$;
6. Расчет дисперсии V : $V = S^2$;
7. Расчет ошибки среднего значения ε_p : $\varepsilon_p = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{p,f}$;

Выявление неопределенности (доверительного интервала) среднего значения: $x_{\text{сред}} \pm \varepsilon_p$.

Все результаты статистической обработки сводятся в заключительную таблицу:

n	$x_{\text{сред}}$	S	S_r	V	$x_{\text{сред}} \pm \varepsilon_p$

Пример 2. Имеется несколько результатов, полученных аналитиком при выполнении нескольких параллельных гравиметрических анализов доломита для определения процентного содержания в нем CaO, (%): $x_1=29,22$; $x_2=28,82$; $x_3=28,94$; $x_4=29,02$; $x_5=29,56$; $x_6=29,22$; $x_7=29,78$. Выполнить статистическую обработку экспериментальных данных и определить доверительный интервал среднего значения (неопределенность среднего).

Решение примера 2.

- Рассчитаем среднее значение семи определений, сложив семь вариантов и разделив полученную сумму на семь:

$$\omega_{\text{CaO}}^{\text{сред}} = \frac{29,22 + 28,82 + 28,94 + 29,02 + 29,65 + 29,22 + 29,78}{7} = 29,22 \%$$

- Найдем отклонение (разность между вариантой и средним значением ряда), квадрат отклонения и сумму квадрата отклонения:

$\omega_{\text{CaO}}, \%$	$d = x - x_{\text{сред}}$	d^2
29,22	0,00	0,000
28,82	-0,40	0,160
28,94	-0,28	0,078
29,02	-0,20	0,040
29,56	0,34	0,116
29,22	0,00	0,000
29,78	0,56	0,314
$\omega_{\text{CaO}}^{\text{сред}} = 29,22 \%$		$\sum d^2 = 0,708$

- Расчет стандартного отклонения: $S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,708}{7-1}} = 0,344$;

- Расчет относительного стандартного отклонения S_r : $S_r = \frac{S}{x_{\text{сред}}} = \frac{0,344}{29,22} = 0,012$;
- Расчет дисперсии V : $V = S^2 = 0,344^2 = 0,118$;
- Расчет ошибки среднего значения ε_p . Коэффициент Стьюдента для семи аналитических определений (число степеней свободы равно шести, доверительная вероятность 0,95) равен 2,45 (см. рис. 1.5.): $\varepsilon_p = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{p,f} = \frac{0,344}{\sqrt{7}} \cdot 2,45 = 0,32$;
- Расчет неопределенности (доверительного интервала) среднего значения, %:
 $x_{\text{сред}} \pm \varepsilon_p = 29,22 \pm 0,32$.

Окончательные результаты статистической обработки результатов данного анализа сводим в итоговую таблицу:

n	$x_{\text{сред}}$	S	S_r	V	$x_{\text{сред}} \pm \varepsilon_p, \%$ (P = 0,95)
7	29,22	0,344	0,012	0,118	29,22 ± 0,32

Ответ: с вероятностью 95 % можно сказать, что %-ное содержание CaO в пробе доломита лежит в границах $29,22 \pm 0,32$ %, то есть входит в интервал $28,90 \div 29,54$ %.

1.3 Правила техники безопасности в лабораториях инструментального анализа

Общие правила

1. Перед занятием необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов, отчетливо уяснить цели и задачи работы.
2. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен исполняться тщательно, аккуратно и без спешки.
3. Категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе или менять порядок проведения опытов. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.
4. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.
5. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также использовать для проведения опытов вещества из бутылок без этикеток или с неразборчивой надписью.
6. Избыток вещества нельзя выливать из пробирки обратно в бутылку с реактивом. Сухие соли набирать сухим шпателем или ложечкой.
7. Реактивы общего пользования нельзя уносить на свое рабочее место, а также передвигаться с ними по лаборатории.
8. После проведения опытов запрещается выбрасывать металлы в раковину. Их следует собирать в специально приготовленную емкость
9. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Их следует собирать в специальную посуду с надписью «Слив».
10. Запрещено засорять раковины и сливы песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, которые могут привести к выходу из строя системы канализации. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.
11. При выполнении работ нужно бережно расходовать реактивы, электричество и воду.
12. Нельзя оставлять без надобности включенными электроприборы и газовые горелки. Их следует немедленно выключать после окончания работы.

Правила противопожарной безопасности

1. Следует осторожно обращаться с нагревательными приборами.
2. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами.
3. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией.
4. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под рукой средства пожаротушения (одеяло, песок, огнетушитель).

5. В случае воспламенения горючих веществ или прибора студент должен немедленно покинуть лабораторию.
6. Инженер обязан незамедлительно выключить вентиляцию вытяжного шкафа, погасить газовую горелку, обесточить электронагревательные приборы, убрать сосуды с огнеопасными веществами и начать мероприятия по тушению пожара до приезда квалифицированных специалистов.
7. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызывать пожарную команду по телефону 112.

Правила техники безопасности

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, только в присутствии преподавателя или ассистента.
2. Избегать непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях нужно носить специальный, застегнутый на все пуговицы, халат с длинными рукавами. Длинные волосы должны быть убраны во избежание соприкосновения с нагревательными приборами, реактивами и т.д.
3. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также приготовление их растворов следует проводить в вытяжном шкафу. Створки шкафа при работе должны быть опущены на 18-20 см от его рабочей поверхности.
4. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочь, известь, йод и т.д.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками.
5. Разбавлять концентрированные кислоты следует, осторожно наливая кислоту в воду.
6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие, легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.
7. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Сначала в течение 15-20 секунд прогревают всю пробирку, затем непосредственно содержимое пробирки. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса вещества из пробирки.
8. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде, - может лопнуть.
9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия пробирки к себе и сделать носом легкий вдох.
10. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или стеклянной трубки любые вещества. Для этого следует использовать резиновую грушу или насос.
11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. Нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой

прокладки. Особенно осторожно обращаться с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Запрещается собирать-разбирать установки самостоятельно без разрешения преподавателя или ассистента.
13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду.
14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить и курить.
15. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и т.д).
16. Запрещается заходить в лабораторию в верхней одежде.
17. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо незамедлительно сообщить преподавателю.

1.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля

- Перечислить важнейшие цели и задачи инструментального анализа;
- Какие методы инструментального анализа Вам известны? Какой параметр определяет аппаратура каждого из названных методов?
- Какие ошибки могут подстергать лаборанта при выполнении им инструментального анализа?
- Перечислить условия получения надежных результатов инструментального анализа;
- Как выявить грубые ошибки (промахи) анализа?
- При определении железа в руде получены следующие результаты, (%): 53,5; 53,0; 52,5; 52,4 и 51,1. Используя Q-тест, определить, содержит ли эта серия промахи? ⁶;
- При определении железа в руде получены следующие результаты, (%): 53,50; 53,00; 52,50; 52,40 и 51,10 %. Выполнить статистическую обработку экспериментальных данных и определить доверительный интервал среднего значения ⁷;
- Организация работы в лабораториях инструментального анализа, техника безопасности.

⁶ $Q^{\min} = 0,54$; $Q^{\max} = 0,21$. Оба меньше $Q_5^{\text{табл}} = 0,64$, следовательно, серия промахов не имеет.

⁷

n	$x_{\text{сред}}$	S	S_r	V	$x_{\text{сред}} \pm \varepsilon_p, \% (P = 0,95)$
5	52,50	0,897	0,017	0,805	$52,50 \pm 1,10$

2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимия – раздел химии, изучающий закономерности взаимных превращений электрической и химической энергий.

Электрохимия делится на три раздела и изучает:

- Электрическую проводимость растворов;
- Работу и устройство гальванических элементов;
- Электролиз.

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическими сигналами, функционально связанными с составом и концентрацией раствора, могут служить любые электрические параметры: электродный потенциал, сила тока, сопротивление и др., поддающиеся измерению.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы.

В прямых методах используют функциональную зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента.

В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, то есть используют функциональную зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Классификация электрохимических методов анализа зависит от измеряемого параметра и некоторых условий измерения данного параметра. Для простоты и удобства её восприятия данная классификация сведена в следующую таблицу:

Метод анализа	Параметры анализа	Определяемый параметр	Условия измерения
Кондуктометрия	Без возникновения электродной реакции; ток переменный	Удельная электропроводность, См/м (мСм/см; мкСм/см)	Переменный ток, частота 1000 Гц
Высокочастотное титрование			Переменный ток, частота > 10000 Гц
Потенциометрия	С проведением электродной реакции	pH или электродный потенциал (В)	Ток Фарадея (сила тока во внешней цепи равна нулю)
Кулонометрия	С проведением электродной реакции	Количество электричества (Кл)	Ток Фарадея $\neq 0$
Электрогравиметрия	С проведением электродной реакции	Масса (г)	$I = \text{const}$ или $U = \text{const}$
Вольтамперометрия	С проведением электродной реакции	<ul style="list-style-type: none">• Потенциал полуволны (В, мВ);• Сила тока (А, мА)	Ток Фарадея $\neq 0$; $I = f(U)$

В данном разделе будут рассмотрены три электрохимических метода анализа: кондуктометрия, потенциометрия и кулонометрия.

2.1 Электрическая проводимость

По своей способности проводить электрический ток все вещества делятся на:

- Изоляторы (диэлектрики);
- Полупроводники;
- Проводники.

Диэлектрик (изолятор) – это вещество, плохо проводящее электрический ток либо не проводящее его вовсе.

В качестве примеров диэлектриков можно привести газы и их смеси (например, воздух), смолы, пластмассы, резину, латекс. Основное, хотя и не единственное применение диэлектриков – в качестве электроизоляционных материалов.

Полупроводники занимают по своей удельной электрической проводимости промежуточное положение между проводниками и диэлектриками и отличаются от проводников тем, что их удельная электрическая проводимость намного сильнее зависит от температуры, различных видов излучения, а также от содержания в проводнике примесей.

Основным свойством полупроводников является увеличение электрической проводимости с ростом температуры. Примеры полупроводников: алмаз, арсенид индия, некоторые химические элементы (германий, кремний, селен, теллур, мышьяк и другие), огромное количество сплавов и химических соединений (арсенид галлия и др.). Почти все неорганические вещества окружающего нас мира – полупроводники. Самым распространённым в природе полупроводником является кремний, составляющий почти 30 % земной коры.

Проводники – это вещества, хорошо проводящие электрический ток.

Различают проводники I и II рода.

У проводников I рода природа проводимости электронная, то есть в таких проводниках (к ним относятся металлы и их сплавы, уголь, графит) ток возникает вследствие направленного движения электронов. В проводниках же II рода (расплавы и растворы электролитов) природа проводимости – ионная, в проводниках II рода направленно движутся положительно (катионы) и отрицательно (анионы) заряженные ионы.

Электропроводность проводников II рода, в отличие от проводников I рода, сопровождается как переносом вещества, так и химическим его разложением. По-разному реагируют проводники и на изменение температур. Так, с увеличением температуры, проводимость проводников I рода падает, а сопротивление возрастает, так как упорядоченному движению электронов мешает усиливающееся тепловое движение частиц в кристаллической решетке, а у проводников II рода – возрастает, так как при этом уменьшается вязкость среды, в которой перемещаются ионы и скорость ионов к электродам увеличивается.

Электронная проводимость намного больше ионной, но ионная не менее важна, чем электронная. Если к двум платиновым электродам, помещенным в раствор электролита, приложить разность потенциалов от внешнего источника тока, то через раствор потечет ток.

Сила тока, протекающего через электролит, определяется как приложенным напряжением U , так и сопротивлением R раствора, заключенного между электродами. Это отношение математически выражается **законом Ома**:

$$I = \frac{U}{R}$$

где I – сила тока, А
 U – напряжение, В
 R – сопротивление, Ом

Удельная электрическая проводимость

Способность веществ пропускать электрический ток под действием электрического напряжения называется *электрической проводимостью*.

Электропроводность – величина, обратная сопротивлению – $\frac{1}{R}$

Единица электрической проводимости в СИ – сименс – См.

Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением 1 Ом.

Сопротивление проводника рассчитывают по формуле:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (2.1),$$

где l – длина проводника, м;

S – площадь поперечного сечения проводника, м²;

ρ – удельное сопротивление, то есть сопротивление вещества длиной 1 м при поперечном сечении 1 м².

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электрической проводимостью κ – электрическая проводимость 1 м³ раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м², находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Преобразуем уравнение (1) в отношении удельного сопротивления ρ :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (2.2).$$

Но так как удельная электрическая проводимость – это величина, обратная удельному сопротивлению, то можно записать формулу для расчета κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}, \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right] \quad (2.3).$$

Удельную электрическую проводимость κ можно рассчитать по формуле (2.3) (см. пример 1.) либо определить опытным путем при помощи прибора, называемого *кондукто́метром* (рис. 2.1.).

Кондукто́метр – прибор, измеряющий удельную электрическую проводимость. Внешний вид прибора может отличаться в зависимости от фирмы-производителя, однако принцип действия прибора-кондуктометра всегда одинаков. В комплект к прибору (вне зависимости от производителя) всегда входит кондуктометрический электрод (рис. 2.2.), без которого прибор работать не может. Кондуктометрический электрод, в зависимости от фирмы производителя, тоже может иметь разную форму (рис. 2.2.), разную площадь поперечного сечения пластин и разное расстояние между ними. Каждый кондуктометрический электрод предназначен для определения удельных электрических проводимостей сред в разных интервалах. Кондуктометры более старого образца, такие как кондуктометр Knick 703 (рис. 2.1.) требовали от лаборанта умения переключения режима определения удельной электрической проводимости, но более современные кондуктометры (например, кондуктометр Mettler Toledo, рис. 2.1.) устанавливают режим определения удельной

электрической проводимости автоматически, что, конечно же, облегчает работу аналитика-лаборанта.



Портативный кондуктометр.



Кондуктометр Knick 703.



Кондуктометр Mettler Toledo.

Рис. 2.1. Виды кондуктометров.



Кондуктометрический электрод MettlerToledo для измерения удельных электрических проводимостей в интервале 0,01 ÷ 1000 мСм/см.



Кондуктометрический электрод MettlerToledo для измерения удельных электрических проводимостей в интервале 0 ÷ 500 мкСм/см.



Кондуктометрический электрод с платиновыми пластинами.

Рис. 2.2. Виды кондуктометрических электродов.

Пример 1.

Рассчитать удельную электрическую проводимость раствора нитрата калия с сопротивлением 1,94 Ом, если площадь поперечного сечения пластин опущенного в него электрода составляет 2,14 см², а расстояние между пластинами – 0,34 см.

Решение примера 1.

Внесистемные единицы (см, см²) необходимо перевести в системные (м, м²).

Дано:

$$R = 1,94 \text{ Ом}$$

$$S = 2,14 \text{ см}^2 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$$

$$l = 0,34 \text{ см} = 0,34 \cdot 10^{-2} \text{ м}$$

Найти: κ - ?, $\left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$.

Решение:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{0,34 \cdot 10^{-2}}{1,94 \cdot 2,14 \cdot 10^{-4}} = 8,19 \frac{\text{См}}{\text{м}}$$

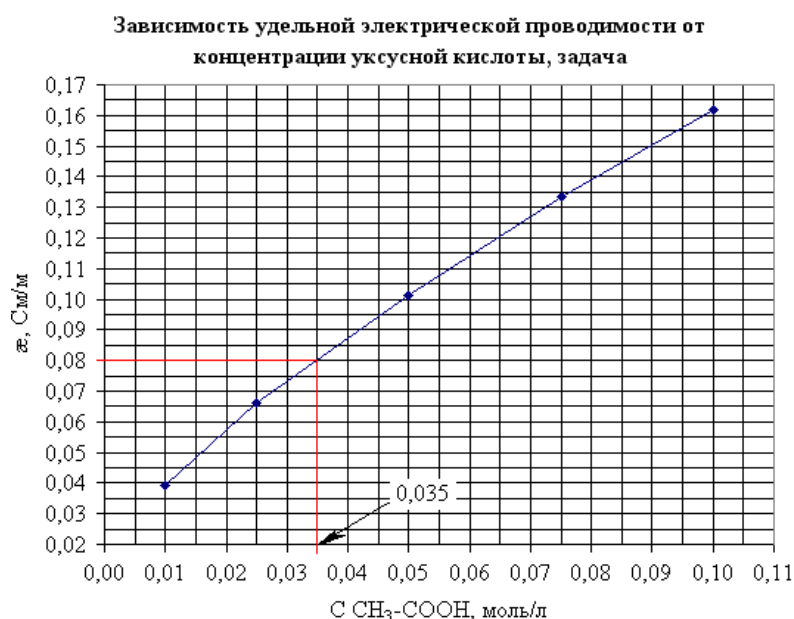
Ответ: 8,19 $\frac{\text{См}}{\text{м}}$.

Пример 2.

По калибровочному графику зависимости удельной электрической проводимости от концентрации уксусной кислоты (рис. 2.3.) найти содержание кислоты (моль/л) в растворе с удельной электрической проводимостью 0,08 См/м.

Рис. 2.3. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации уксусной кислоты.

Решение примера 2.



Опустим перпендикуляр с оси Y (ось значений удельной электрической проводимости α , См/м) на график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации уксусной кислоты, а с него – на ось X (ось значений концентрации уксусной кислоты, моль/л). Удельной электрической проводимости 0,08 См/м отвечает раствор с концентрацией уксусной кислоты 0,035 моль/л (см. рис. 2.3.).

Рис. 2.3. Определение концентрации уксусной кислоты по калибровочному графику зависимости удельной электрической проводимости уксусной кислоты от ее концентрации.

Удельная электрическая проводимость вещества зависит от двух факторов:

Температура – чем выше температура, тем выше удельная электрическая проводимость, так как уменьшается вязкость раствора и увеличивается скорость движения ионов;

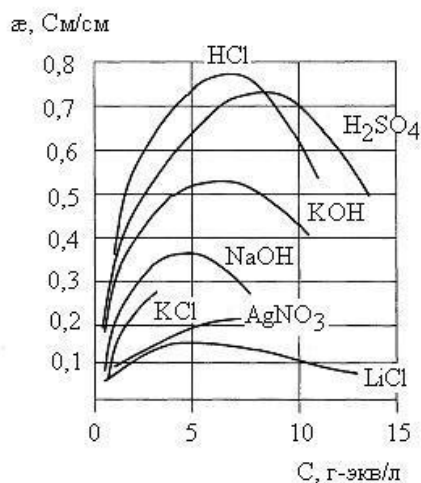


Рис. 2.4. Зависимость удельной электрической проводимости некоторых веществ от концентрации.

Концентрация – по мере увеличения концентрации раствора удельная электрическая проводимость сначала растет, так как ослабевают межмолекулярные силы взаимодействия, и скорость ионов возрастает, а затем падает, так как начинает проявляться общее снижение концентрации электролита (рис.2.4.).

Наибольшую удельную электрическую проводимость имеют растворы сильных кислот и щелочей, значительно меньшую – соли, минимальная удельная электрическая проводимость – у слабых электролитов, так как в их растворах содержится малое количество ионов.

Эквивалентная электрическая проводимость. Закон Кольрауша

Для выполнения некоторых расчетов, например, расчета степени электролитической диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов, коэффициента активности сильных электролитов, используют так называемую эквивалентную электрическую проводимость.

Опр. Эквивалентной электрической проводимостью λ_v называется проводимость раствора, содержащего 1 кг-экв электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м.

Эквивалентная электрическая проводимость в V раз больше удельной электрической проводимости (\varkappa):

$$\lambda_v = \varkappa \cdot V, \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{ЭКВ}} \right] \quad (2.4.),$$

где V – разведение (разбавление) раствора – число м^3 раствора, в котором растворен 1 кг-экв электролита; $\left[\frac{\text{м}^3}{\text{кг} - \text{ЭКВ}} \right]$.

Разведение V – величина, обратная концентрации:

$$V = \frac{1}{C_N}, \left[\frac{\text{кг} - \text{ЭКВ}}{\text{м}^3} \right] \quad (2.5),$$

следовательно

$$\lambda_v = \frac{\varkappa}{C_N} \quad (2.6.).$$

Эквивалентная электрическая проводимость λ_v так же, как и удельная электрическая проводимость \varkappa для электролитов II рода растет с ростом температуры, а зависимость λ_v от концентрации C_N однотипна для всех электролитов.

При бесконечно большом разбавлении (очень разбавленный раствор) эквивалентная электрическая проводимость λ достигает своего наибольшего значения λ_∞ , которое при дальнейшем разбавлении меняться уже не будет, то есть $\lambda_\infty = \text{const}$.

Степень электролитической диссоциации слабых электролитов α и коэффициент активности сильных электролитов f_λ рассчитываются по эмпирическим данным эквивалентной электрической проводимости λ_v в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (2.7.)$$

У сильных электролитов α – это коэффициент активности, называемый *кажущейся степенью диссоциации* – показывает, во сколько раз действительное значение электрической проводимости меньше идеального (λ_v всегда меньше λ_∞ благодаря электростатическому влиянию ионов друг на друга).

У слабых электролитов α – это истинная степень диссоциации, где λ_∞ электрическая проводимость при бесконечно большом разбавлении, когда электролит полностью диссоциирован на ионы.

Эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечно большом разбавлении λ_∞ рассчитывается по **закону Кольрауша**:

Закон
Кольрауша

Эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечно большом разбавлении при постоянной температуре определяется только суммой эквивалентных электрических проводимостей (подвижностей) катиона и аниона:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a \quad (5)$$

Катион	Подвижность катиона l_k , $\text{СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}$	Анион	Подвижность аниона l_a , $\text{СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}$
H^+	31,5	OH^-	17,4
Na^+	4,26	F^-	4,76
K^+	6,37	Cl^-	6,63
NH_4^+	6,36	Br^-	6,82
Ag^+	5,32	I^-	6,68
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$	4,53	ClO_3^-	5,58
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	4,46	BrO_3^-	4,90
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	5,04	NO_3^-	6,26
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	5,44	ClO_4^-	5,91
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	4,50	HCOO^-	4,70
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	6,10	CH_3COO^-	3,50
$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$	4,45	$\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6,22
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$	6,10	$\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	6,00
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$	4,00	$\frac{1}{2} \text{CrO}_4^{2-}$	7,20
$\frac{1}{3} \text{Cr}^{3+}$	4,50	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	6,87

Рис.2.5. Подвижность катионов при 18°C

Подвижность ионов имеет размерность эквивалентной электрической проводимости $\left[\frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}} \right]$ и для многовалентных ионов отнесена к единице заряда. Значения подвижностей при определенных температурах большинства ионов измерены и внесены в соответствующие таблицы справочных величин (см. рис. 2.5.).

Пример 3.

Рассчитать эквивалентную электрическую проводимость раствора нитрата аммония при бесконечно большом разбавлении.

Решение примера 3.

В соответствии с законом Кольрауша эквивалентная электрическая проводимость при бесконечно большом разбавлении равна сумме подвижностей (таблица 2.5.) катиона и аниона электролита:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a = l_{\text{NH}_4^+} + l_{\text{NO}_3^-} = 6,36 + 6,26 = 12,62 \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}}.$$

Ответ: $\lambda_{\infty}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 12,62 \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}}.$

Подвижности ионов сильно зависят от температуры. С повышением температуры вследствие уменьшения вязкости раствора и степени гидратации ионов подвижность ионов резко увеличивается (таблица 2.6.).

Температура, °С	Подвижность ионов, См·м ² /кг-экв			
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
0	21,1	40,6	41,6	40,0
18	43,3	64,5	65,3	61,6
100	152,0	198,0	208,	186,5

Рис. 2.6. Зависимость подвижностей ионов от температуры.

Пример 4.

Удельная электрическая проводимость раствора 0,02 н раствора хлорида калия при 20°С 0,25 См/м. Вычислить кажущуюся степень диссоциации хлорида калия в данном растворе.

Решение примера 4.

Дано:

$$\kappa (\text{KCl}) = 0,25 \text{ См/м}$$

$$C_N (\text{KCl}) = 0,02 \frac{\text{кг-экв}}{\text{м}^3}$$

Найти: α - ?, (%)

Решение:

$$\bullet \lambda_v = \frac{\kappa}{C_N} = \frac{0,25}{0,02} = 12,5 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг-экв}}$$

$$\bullet \lambda_\infty = l_k + l_a = 6,37 + 6,63 = 13 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг-экв}} \text{ (см. таблицу 2.5.)}$$

$$\bullet \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{12,5}{13} = 0,9615 = 96,15 \%$$

Ответ: $\alpha = 96,15 \%$.

2.2 Закон разведения (разбавления) Оствальда



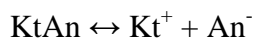
Рис. 2.7. Оствальд (Ostwald), Фридрих Вильгельм (2.09.1853 – 4.04.1932) Нобелевская премия по химии, 1909 г.

www.e-science.sources.ru/

Закон Оствальда связывает между собой три параметра: константу диссоциации $K_{\text{дис}}$, степень диссоциации α и концентрацию электролита C .

Опр *Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$* – это постоянная при данных условиях (T , p) величина, показывающая отношение произведения концентраций ионов в растворе слабого электролита к концентрации недиссоциированных молекул. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее электролит.

Напишем уравнение диссоциации слабого электролита KtAn :



Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ для этого равновесия:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{Kt}^+} \cdot C_{\text{An}^-}}{C_{\text{KtAn}}} \quad (2.8),$$

где C_{Kt^+} – молярная концентрация катионов, образовавшихся в результате диссоциации слабого электролита, моль/л;

C_{An^-} – молярная концентрация анионов, образовавшихся в результате диссоциации слабого электролита, моль/л;

C_{KtAn} – молярная концентрация не продиссоциировавших молекул слабого электролита, моль/л.

Пусть было «а» моль слабого электролита KtAn в «V» литрах раствора, тогда его концентрация $C = \frac{a}{V}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$;

Если «х» моль электролита распалось на ионы, тогда $\frac{x}{V}, \left[\frac{\Gamma - \text{ИОН}}{\text{Л}} \right]$ образовалось катионов и анионов (C_{Kt^+} и C_{An^-});

$\frac{a-x}{V}, \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]$ - концентрация недиссоциированных молекул (C_{KtAn}).

Подставим данные значения концентраций ионов и недиссоциировавшего электролита в выражение для константы диссоциации (6), преобразуем его:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \cdot \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{a-x}{V}\right)} = \frac{x^2 \cdot V}{V^2 \cdot (a-x)} = \frac{x^2}{V \cdot (a-x)} \quad (2.9).$$

Но отношение «х» к «а» есть не что иное, как степень электролитической диссоциации α :

$$\frac{x}{a} = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}} = \alpha,$$

тогда $x = \alpha \cdot a \quad (2.10).$

Подставив, получаем:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot a^2}{V \cdot (a - \alpha \cdot a)} = \frac{\alpha^2 \cdot a}{V \cdot a \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{a}{V} \quad (2.10).$$

но $\frac{a}{V} = C$, тогда $K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (10).$

Так как, в соответствии с уравнением Аррениуса (4) $\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$, то

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda_V^2 \cdot C}{\lambda_\infty \cdot (\lambda_\infty - \lambda_V)} \quad (2.11);$$

И так как $C = \frac{1}{V}$, то

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda_V^2}{\lambda_\infty \cdot (\lambda_\infty - \lambda_V) \cdot V} \quad (2.12) - \text{математическая формулировка закона разведения}$$

(разбавления) Оствальда.

**Закон
разведения
(разбавления)
Оствальда.**

С разбавлением раствора (то есть с уменьшением его концентрации) степень диссоциации и эквивалентная электрическая проводимость электролита увеличиваются, а константа диссоциации остается постоянной величиной при данной температуре.

Закон был подтвержден эмпирически путем вычисления константы диссоциации различных электролитов по формуле (12) с использованием определенных опытным путем величин электрических проводимостей электролитов.

Закон разбавления применим лишь к слабым бинарным электролитам (например, HCN, NH₄OH и др.). Электролиты, образующие в результате диссоциации более двух ионов, показывают отклонения от закона разбавления. Растворы же сильных электролитов данному закону не подчиняются вовсе.

С повышением температуры у большинства электролитов возрастают как степень, так и константа диссоциации.

Пример 5.

Удельная электрическая проводимость 1,0868 н метановой кислоты при 18°C равна 0,55 См/м. Рассчитать константу диссоциации этого раствора метановой кислоты при данной температуре.

Решение примера 5.

Дано:

$$t = 18^\circ\text{C}$$

$$\kappa (\text{НСООН}) = 0,55 \text{ См/м}$$

$$C_N (\text{НСООН}) = 1,0868 \frac{\text{кг} - \text{ЭКВ}}{\text{м}^3}$$

Найти: $K_{\text{дис}}$ - ?

Решение:

$$\bullet \lambda_v = \frac{\kappa}{C_N} = \frac{0,55}{1,0868} = 0,5061 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{ЭКВ}}$$

$$\bullet \lambda_\infty = l_{\text{H}^+} + l_{\text{НСОО}^-} = 31,5 + 7,7 = 36,2 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{ЭКВ}} \text{ (см. таблицу 2.5.)}$$

$$\bullet \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{0,5061}{36,2} = 0,0140 = 1,40 \%$$

$$\bullet K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,0140^2 \cdot 1,0868}{1 - 0,0140} = 2,16 \cdot 10^{-4}$$

Ответ: $K_{\text{дис}} = 2,16 \cdot 10^{-4}$.

2.3 Кондуктометрия

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц). Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора.

Кондуктометрический метод анализа – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости.

Среди кондуктометрических методов различают *прямую кондуктометрию* и *кондуктометрическое титрование*.

2.3.1 Прямой кондуктометрический метод анализа

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электрической проводимости раствора вещества от его концентрации. Поскольку удельная электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна концентрации электролита, можно, измеряя электропроводность, определить концентрацию. Практическое применение этого

метода ограничено тем, что электропроводность раствора определяется суммарной концентрацией всех ионов, находящихся в растворе. Суть прямой кондуктометрии заключается в том, что, используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту проведения определений, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения в практике аналитических лабораторий. Это связано с тем, что метод не является специфичным, так как измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе. Поэтому даже малейшие примеси значительно изменяют значение электропроводности и искажают результаты анализа. Однако этот метод используют для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах, кроме того, кондуктометрия дает высокие результаты при анализе бинарных систем.

Пример 6: определение уксусной кислоты методом прямой кондуктометрии.

При проведении анализа уксуснокислых сред были приготовлены стандартные растворы уксусной кислоты молярных концентраций соответственно 0,01 М; 0,025 М; 0,05 М; 0,075 М и 0,1 М. При помощи кондуктометра (и кондуктометрического электрода) были определены удельные электрические проводимости всех стандартных растворов. Результаты определений были внесены в таблицу 2.8.

Концентрация уксусной кислоты, моль/л	Удельная электрическая проводимость, См/м
0,010	0,0392
0,025	0,0660
0,050	0,1011
0,075	0,1336
0,100	0,1616

Рис. 2.8. Таблица «Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации уксусной кислоты».

Задание: Построить калибровочный график зависимости удельной электрической проводимости (ось ординат, См/м) уксусной кислоты от ее концентрации в растворе (ось абсцисс, моль/л). Определить по построенному калибровочному графику содержание уксусной кислоты (моль/л) в растворе с удельной электрической проводимостью 0,12 См/м.

Решение примера 6. Строим калибровочный график зависимости удельной электрической проводимости κ (См/м) от концентрации уксусной кислоты (моль/л) (рис. 2.9.)



Рис. 2.9. Зависимость удельной электрической проводимости растворов уксусной кислоты от ее концентрации в растворе.

По калибровочному графику зависимости удельной электрической проводимости (См/м) от концентрации уксусной кислоты (моль/л) определяем содержание уксусной кислоты в растворе с удельной электрической проводимостью 0,12 См/м (рис. 2.10.):

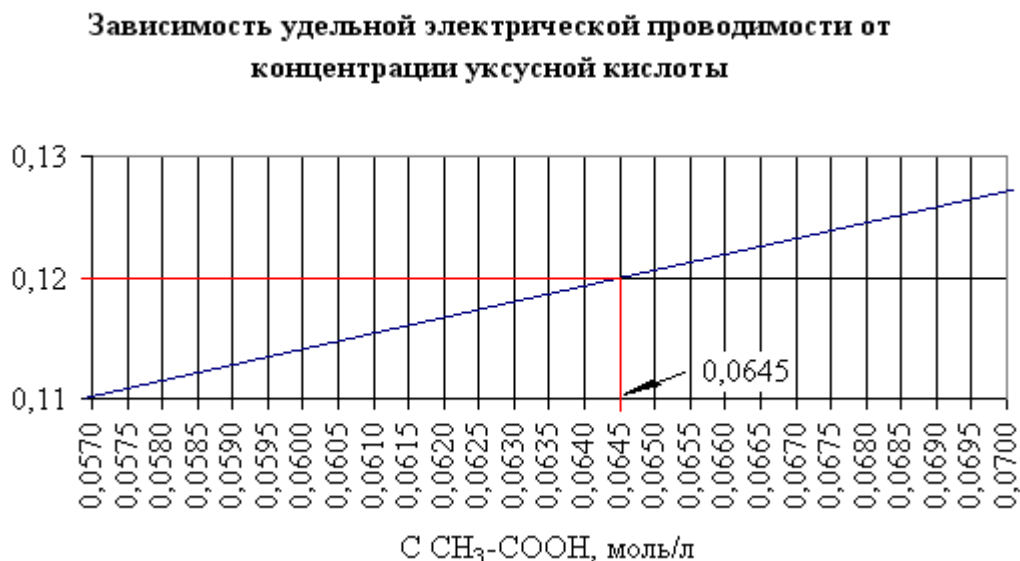


Рис. 2.10. Определение концентрации уксусной кислоты по величине удельной электрической проводимости.

Ответ: Содержание уксусной кислоты в растворе с удельной электрической проводимостью 0,12 См/м составляет 0,0645 моль уксусной кислоты на литр.

2.3.2 Кондуктометрическое титрование

При сливании двух электролитов в результате протекающих между ними химических реакций изменяется ионный состав раствора и его электрическая проводимость. Поэтому измерением электрической проводимости можно определять точку эквивалентности⁸ в процессе титрования, если имеется заметное различие электропроводностей исходного раствора и продукта реакции. Кондуктометрическое титрование довольно широко применяется в практике химико-аналитических лабораторий при анализе смеси кислот, солей и некоторых других систем.

Метод титрования, при котором точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению электрической проводимости исследуемого раствора, называют кондуктометрическим.

Кондуктометрическое титрование имеет большое значение при анализе окрашенных и мутных растворов, когда визуальное определение точки эквивалентности затруднено либо вовсе невозможно. Условием применимости этого метода является существенное изменение электрической проводимости в момент достижения точки эквивалентности. При титровании анализируемого вещества стандартным раствором титранта в случае образования нерастворимого или малодиссоциированного соединения электрическая проводимость раствора снижается вследствие уменьшения количества ионов в растворе. Наименьшее количество ионов, а значит и наименьшая электрическая проводимость раствора будут в точке эквивалентности. После достижения этой точки электрическая проводимость снова начнет возрастать вследствие избытка титранта-электролита. График титрования

⁸ Момент окончания реакции между определяемым и рабочим веществами называется *точкой эквивалентности*.

«электрическая проводимость – объем титранта» обычно имеет вид ломаной линии, где точки перегиба (излома) соответствуют точкам эквивалентности (рис. 2.11 – 2.15). Форма кривой титрования зависит от природы реагирующих и образующихся веществ. При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности находят, строя график зависимости электропроводности от объема израсходованного титранта-рабочего раствора. При этом получают не менее четырех отсчетов электропроводности до точки эквивалентности и не менее четырех – после точки эквивалентности. Через полученные точки проводят прямые линии. Точка пересечения этих линий соответствует точке эквивалентности.

Если методом кондуктометрического титрования определяют смесь веществ, то на кривой появляются несколько изломов, каждый из которых является точкой эквивалентности одного из компонентов смеси (рис. 2.15.). Для уменьшения влияния разбавления на электропроводность титрование, как правило, проводят в 10-20 раз более концентрированным раствором реагента.

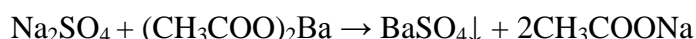
Рассмотрим, как изменяется удельная электрическая проводимость в процессе титрования.

Титрование раствора сульфата натрия раствором ацетата бария

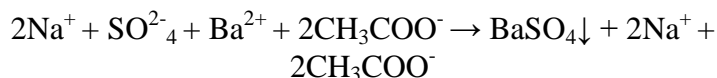


Рис. 2.11.
Кондуктометрическое титрование сульфата натрия ацетатом бария.

Взаимодействие сульфата натрия с ацетатом бария идет в соответствии с уравнением:



или в ионном виде:



Перед титрованием электрическая проводимость раствора определяется подвижностью катионов натрия Na^+

($\lambda_{\text{Na}^+} = 4,26 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$, см. таблицу 2.5.) и сульфат-анионов

SO_4^{2-} ($\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 6,87 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$). В процессе титрования

концентрация ионов натрия Na^+ остается постоянной и на изменение электрической проводимости раствора не влияет, а сульфат-ионы связываются катионами бария Ba^{2+} в малорастворимый осадок сульфата бария BaSO_4 и заменяются менее подвижными ацетат-

ионами ($\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 3,5 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$). Это и приводит к уменьшению общей электрической

проводимости раствора (отрезок «аб» на рис. 2.11.). Когда все сульфат-ионы SO_4^{2-} будут осажены, прибавление последующих порций ацетата бария вызовет значительное

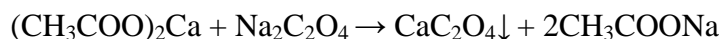
повышение концентрации ионов Ba^{2+} ($\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 5,44 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$) и ацетат-ионов CH_3COO^- в

титруемом растворе (участок «бв» на рис. 2.11.). Это приведет к резкому увеличению электрической проводимости раствора.

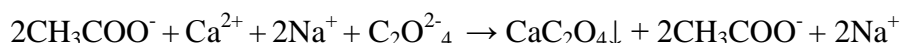
Тип кривой, изображенной на рис. 2.11, получается во всех случаях, когда более подвижный ион в процессе титрования заменяется менее подвижным.

Титрование ацетата кальция раствором оксалата натрия

Химизм взаимодействия ацетата кальция и оксалата натрия представлен уравнением:



или в ионном виде:



При титровании катионы Ca^{2+} ($i_{\text{Ca}^{2+}} = 5,04 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$)

заменяются катионами Na^+ ($i_{\text{Na}^+} = 4,26 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$), что мало

сказывается на общей электрической проводимости раствора. В этом случае в процессе титрования до достижения точки эквивалентности электропроводность раствора будет практически оставаться неизменной, а после нее избыток титранта оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ вызовет резкое увеличение электрической проводимости (рис.2.12.).

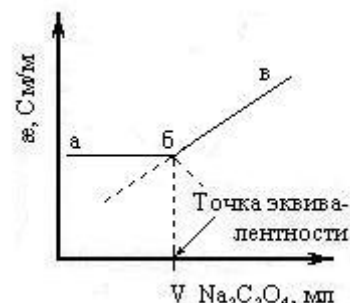
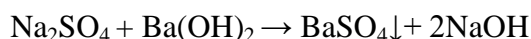


Рис. 2.12.

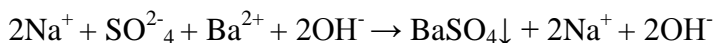
Кондуктометрическое титрование ацетата кальция оксалатом натрия.

Титрование сульфата натрия гидроксидом бария

Реакция взаимодействия сульфата натрия с гидроксидом бария происходит в соответствии с уравнением:



или в ионном виде:



В этом случае в процессе титрования менее подвижные сульфат-ионы SO_4^{2-} ($i_{\text{SO}_4^{2-}} = 6,87 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$) заменяются сильно

подвижными гидроксид-ионами OH^- ($i_{\text{OH}^-} = 17,4 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$) и

до точки эквивалентности происходит постепенное возрастание общей электрической проводимости, а за этой точкой – ее более резкое увеличение за счет избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Таким образом, в процессе титрования электрическая проводимость постоянно возрастает (рис. 2.13.).

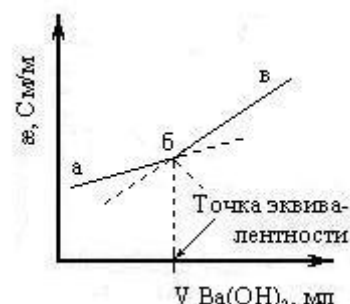


Рис. 2.13.

Кондуктометрическое титрование сульфата натрия гидроксидом бария.

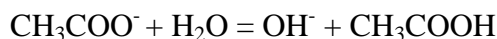
Кисотно-основное титрование

Для определения концентрации веществ кондуктометрическим титрованием широко используются реакции нейтрализации между кислотами и основаниями.

При титровании сильной кислоты сильным основанием (так же как и при титровании сильного основания сильной кислотой) электрическая проводимость раствора сначала падает (рис. 2.14 а), так как ионы водорода с большой подвижностью замещаются на катионы с меньшей подвижностью. За точкой эквивалентности дальнейшее прибавление сильного основания (или сильной кислоты) приводит к увеличению электрической проводимости, так как в растворе появляется избыток гидроксид-ионов с большой подвижностью (в случае титрования сильной кислотой – высокоподвижных протонов водорода). Восходящий за

точкой эквивалентности участок кривой имеет меньший угол наклона по сравнению с нисходящим, так как подвижность гидроксид-ионов меньше подвижности ионов водорода.

При титровании слабых кислот сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) ход кривой искажается гидролизом соли, образующейся в процессе титрования (рис. 2.14 б). Образование соли уменьшает диссоциацию слабой кислоты, вследствие чего сначала электрическая проводимость раствора падает. С накоплением соли в растворе в результате ее гидролиза, например



малоподвижный ион (CH_3COO^-) заменяется сильно подвижным ионом (OH^-) и вблизи точки эквивалентности электрическая проводимость раствора несколько возрастает. Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы слабой кислоты.

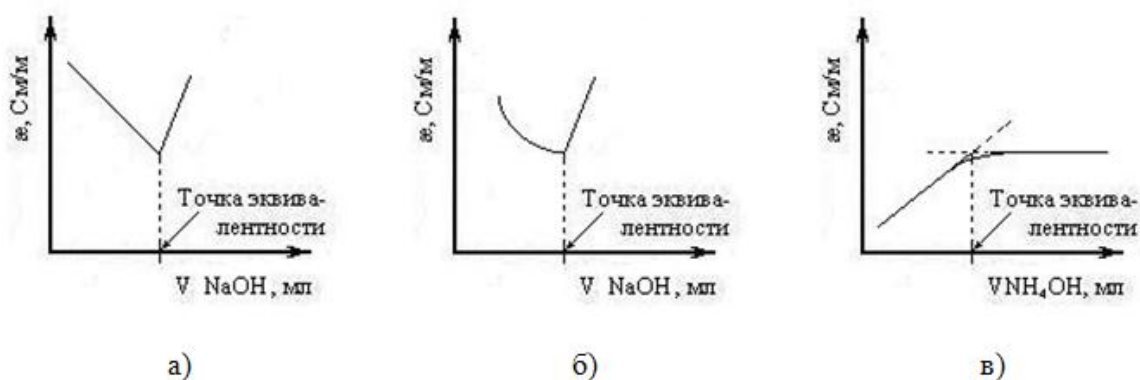


Рис. 2.14. Кривые кондуктометрического титрования в методе нейтрализации:

а) – сильная кислота + сильное основание; **б)** – слабая кислота + сильное основание; **в)** – слабая кислота + слабое основание.

При титровании слабой кислоты слабым основанием (или слабого основания слабой кислотой) электрическая проводимость сначала возрастает, а после прибавления избытка реактива остается постоянной, так как слабое основание мало изменяет общую электропроводность раствора (рис. 2.14 в).

Гидролиз соли искажает кривую титрования и излома на кривой титрования не будет. В этом случае точку эквивалентности находят как пересечение прямолинейных участков кривой титрования.

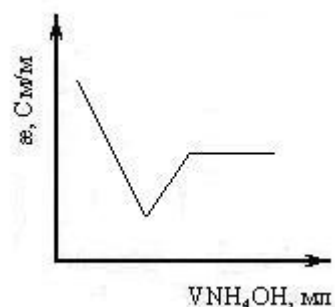


Рис. 2.15. Кривая кондуктометрического титрования смеси HCl и CH_3COOH раствором NH_4OH .

Титрование смеси нескольких компонентов

Кондуктометрическое титрование находит, также, применение при анализе смесей кислот, солей и оснований. На рис. 2.15 приведена кривая кондуктометрического титрования смеси соляной и уксусной кислот раствором гидроксида аммония. На ней хорошо видны два излома. Первый излом кривой соответствует точке эквивалентности титрования соляной кислоты, второй излом – точке эквивалентности титрования уксусной кислоты.

2.3.3 Аппаратура кондуктометрии

Кондуктометрический анализ (как прямой, так и кондуктометрическое титрование) выполняется с использованием специальных приборов – кондуктометров и подключающихся к кондуктометрам специальных датчиков – кондуктометрических электродов. Некоторые модификации тех и других представлены на рисунках 2.1 и 2.2. При помощи подключенного к кондуктометру кондуктометрического электрода, опущенного в анализируемую жидкость или раствор, кондуктометр измеряет удельную электрическую проводимость среды в миллисименсах на сантиметр (мСм/см) либо в микросименсах на сантиметр (мкСм/см).

Кондуктометр Knick 703

Кондуктометр Knick 703 (рис. 2.16.) используется для измерений удельной электрической проводимости растворов электролитов. Единицы измерения удельной электрической проводимости – микросименсы на сантиметр ($\mu\text{S}/\text{cm}$) и миллисименсы на сантиметр (mS/cm). Смена режимов единиц измерения электрической проводимости осуществляется вручную. Температура измерений 20-25°C. Автоматическое регулирование температуры производится с помощью температурного компенсатора (Pt 100 или Pt 1000). Кондуктометр работает с электродом для измерения электрической проводимости (рис. 2.2.в). Показания прибора фиксируются на электронном табло. Калибровка прибора производится с помощью стандартных растворов известной электрической проводимости.



Рис. 2.16. Кондуктометр Knick 703.

Назначение клавиш кондуктометра следующее:

- 1) «on/standby» – включение кондуктометра в работу в режиме измерения электрической проводимости и выключение его после окончания работы. После нажатия этой клавиши загорается датчик характера работы кондуктометра (10), табло показаний электрической проводимости (и единицы ее измерения) (11), табло температуры (12);
- 2) «meas» – режим измерения электрической проводимости;
- 3) «cal» – работа кондуктометра в режиме калибровки;
- 4) «print» – клавиша используется, если кондуктометр подключен к компьютеру или печатающему устройству;
- 5) «par» – изменение параметров работы кондуктометра (температуры, электрической проводимости, константы электрода)
- 6) « $\nabla \Delta$ » – выбор единиц измерения электропроводности, температуры. Параметры изменяют нажатием клавиши «par»;
- 7) «diag» – работа кондуктометра в режиме диагностики (просмотр меню параметров);
- 8) « \triangleright » – переход от одного изменяемого параметра к другому;
- 9) «enter» – ввод и сохранение в памяти выбранных параметров работы прибора;

10) автоматический датчик характера работы кондуктометра: дигитальное табло показаний измеренной электрической проводимости и единицы ее измерения ($\mu\text{S}/\text{cm}$ или mS/cm); переключение режима измерений не автоматизировано, необходимо переключать вручную нажатием клавиши 6;



Кондуктометрический электрод в хорошем состоянии, результаты измерений электрической проводимости можно считать достоверными;



Кондуктометрический электрод в удовлетворительном состоянии, но для предотвращения большой погрешности измерений необходимо еще раз проверить результаты измерений электрической проводимости; предупреждение о скорой необходимости калибровки прибора;



Кондуктометрический электрод в плохом состоянии, измерения ведутся в неверном режиме, их результатам нельзя доверять, необходима калибровка кондуктометра.

11) табло температуры, при которой происходит измерение электрической проводимости анализируемого раствора.

Обратная панель кондуктометра (рис. 2.17.):

- подсоединение кондуктометрических электродов;
- подсоединение температурного компенсатора;
- подсоединение записывающего устройства;
- подсоединение компьютера;
- подсоединение электропитания.

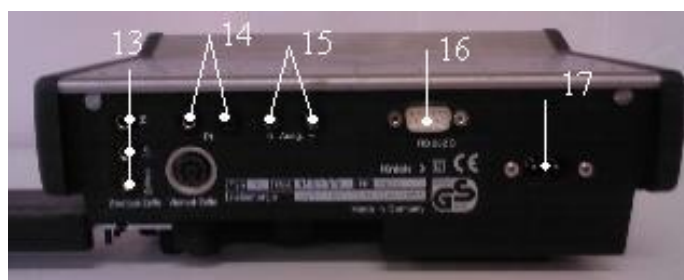


Рис. 2.17. Обратная панель кондуктометра Knick 703.

Кондуктометрический электрод для кондуктометра Knick 703

Кондуктометрический электрод (рис. 2.18.) предназначен для измерения электрической проводимости растворов электролитов при подсоединении его к кондуктометру Knick 703 (рис. 2.16 и 2.17.).

Кондуктометрический электрод – это стеклянный электрод, снабженный покрытыми платиной пластинками, реагирующими на малейшее изменение электропроводности растворов.

Перед измерениями электрод подсоединяют к кондуктометру (рис. 2.19.) и погружают в дистиллированную воду на 5-10 минут.

Кондуктометрический электрод имеет константу К, указанную на корпусе электрода. Эта константа должна быть занесена в память кондуктометра до начала измерений. Наиболее оптимальная температура использования электрода 20-25°C.

После измерений электрод промывают дистиллированной водой. При этом прикасаться к платиновым пластинам и пытаться их чистить нельзя, так как это может привести к негодности электрода.

В случае загрязнения электрода его необходимо промыть в растворе разбавленной азотной кислоты и затем – снова в дистиллированной.



Рис. 2.18.
Кондуктометрический электрод для кондуктометра Knick 703.

Кондуктометр Mettler Toledo «Seven Easy S30»

Кондуктометр Mettler Toledo «Seven Easy» (рис. 2.20.) предназначен для измерения удельной электрической проводимости растворов от 0,01 микросименса на сантиметр ($\mu\text{Sm}/\text{cm}$) до 500 миллисименсов на сантиметр (mSm/cm), причем, в отличие от кондуктометров более старого образца (например, таких, как кондуктометр Knick 703, рис. 2.16.), единицы измерения электрической проводимости растворов прибор способен определять автоматически. Плюсами прибора являются:



Рис. 2.20. Кондуктометр Mettler Toledo «Seven Easy S30».

- автоматическая калибровка – память прибора хранит значения удельных электрических проводимостей стандартных растворов с учетом температуры калибровки. Распознавание буферного раствора позволяет определить порядок использования буферных растворов при калибровке, что облегчает повседневную работу с прибором, сокращает время калибровки и исключает ошибки калибровки. Калибровать прибор можно по одной, двум или трем точкам;
- встроенная функция температурной компенсации, позволяющей исключить ошибку, связанную с отличием рабочей температуры от 25°C и не требующей дополнительного подключения температурного компенсатора, см. рис. 2.19.);
- возможность подключения принтера или компьютера для архивирования результатов измерений или автоматического ведения протокола.

Устройство передней и задней панелей кондуктометра Mettler Toledo «Seven Easy S30» показано на рисунке 2.21. Назначение клавиш и разъемов кондуктометра следующее:

- Включение/выключение кондуктометра в сеть;
- Выбор стандартов калибровки;
- Меню кондуктометра – используется для установки параметров кондуктометрирования;
- Старт/остановка прибора в режиме измерения удельной электрической проводимости;

Табло прибора – показывает установленные параметры кондуктометрирования, режим работы прибора, величину измеренной электрической проводимости и ее единицы;

- 1) Выбор режима кондуктометрирования;
- 2) Работа прибора в режиме калибровки;
- 3) Подключение сетевого кабеля;
- 4) Подключение компьютера или принтера;
- 5) Подключение кондуктометрического электрода.



а)



б)

Рис. 2.21. Устройство кондуктометра Mettler Toledo «Seven Easy S30»: а) – передней панели; б) – задней панели и назначение его клавиш и разъемов.

Кондуктометрические электроды для кондуктометра Mettler Toledo «Seven Easy S30»



Кондуктометрический электрод для измерения удельной электрической проводимости в интервале $0,01 \div 1000$ мСм/см



Кондуктометрический электрод для измерения удельной электрической проводимости в интервале $0,1 \div 500$ мкСм/см



Рис. 2.22. Кондуктометрические электроды для кондуктометра Mettler Toledo «Seven Easy S30». Кондуктометр работает в комплекте со специальными датчиками – кондуктометрическими электродами, позволяющими измерять удельную электрическую проводимость испытуемых сред в разных интервалах. Обычно $0,01 \div 1000$ мСм/см или $0,1 \div 500$ мкСм/см (рис. 2.22). Интервал измерения удельной электрической проводимости указан на корпусе электрода. Точность измерения составляет $\pm 0,5$ %.

Техника проведения кондуктометрических определений

Кондуктометрические определения проводятся следующим образом: подключают к кондуктометру сетевой кабель, кабель подсоединяют к сети (рис. 2.21, б). Подключают к кондуктометру электрод, погружают его в дистиллированную воду на 5-10 минут. Наиболее

оптимальная температура использования электрода 20-25°C. Для измерения удельной электрической проводимости исследуемой пробы промывают электрод несколько раз этой пробой, опускают электрод с пробой так, чтобы пластины электрода были полностью погружены в пробу. Нажимают клавишу «READ» (клавиша 4, рис. 2.21 а), ждут, пока значение удельной электрической проводимости установится, и снимают его показание с табло кондуктометра. После окончания работы электрод промывают дистиллированной водой, высушивают, отсоединяют от прибора и убирают в футляр для хранения. Сам прибор выключают и отсоединяют от сети.

Применение кондуктометрии

Величины электропроводностей веществ применяют для следующих целей:

1. Для расчета степени диссоциации α и константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ слабых электролитов. Причем, расчет этих показателей более точен, чем их расчет по величине осмотического давления, крио- и эбуллиоскопии. Так, именно кондуктометрическим методом была определена ничтожно малая степень диссоциации чистой воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, которую необходимо учитывать, например, в процессах гидролиза;
2. Для определения растворимости труднорастворимой соли;
3. Для определения кислотности, щелочности, некоторых ионов в окрашенных и мутных средах, когда невозможно использовать меняющие окраску индикаторы либо эта возможность затруднена;
4. Для анализа смесей сильных и слабых кислот, смеси различных галогенидов и других смесей;
5. Для определения содержания солей в котельной воде, при сгущении молока, в некоторых других технологических процессах;
6. Для определения степени минерализованности природных вод;
7. В сочетании с автоматическими устройствами для поддержания определенных концентраций растворов, применяемых в тех или иных технологических процессах.

2.3.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Кондуктометрия»

- Дать определение «электрохимии»;
- Как классифицируются вещества по своей способности проводить электрический ток?
- Дать определение «электрической проводимости»; какие виды электрической проводимости вам известны?
- Что общего у проводников I и II рода? Чем они различаются?
- Как влияет температуры на проводники I и II рода?
- Назвать виды электрической проводимости, их определения, размерности, взаимосвязь;
- Как рассчитать степень и константу электролитической диссоциации при помощи электрической проводимости?
- В чем смысл законов Кольрауша и Оствальда? Для расчета каких параметров эти законы могут быть использованы?
- Какие кондуктометрические методы вам известны?
- Описать устройство и принципы работы кондуктометра;
- Какими бывают кондуктометрические электроды? Для чего они используются?
- В чем смысл графического оформления кондуктометрии?
- Как определить содержания неизвестного компонента по графику зависимости удельной электрической проводимости от его концентрации?
- Рассчитать эквивалентную электрическую проводимость раствора хлората бария BaClO_4 при бесконечно большом разбавлении ⁹;
- В раствор сульфата натрия с сопротивлением 1,82 Ом опущен электрод, у которого расстояние между пластинами составляет 0,28 см, а площадь поперечного сечения пластин $1,86 \text{ см}^2$. Рассчитать удельную электрическую проводимость этого раствора сульфата натрия ¹⁰;
- Вычислить кажущуюся степень диссоциации 0,01 н раствора хлорида калия при 18°C, если его удельная электрическая проводимость при данной температуре 0,1224 См/м ¹¹;
- Какова константа диссоциации этановой кислоты при 18°C, если ее молярная концентрация 0,7246 моль/л, а удельная электрическая проводимость 0,12 См/м ¹²;
- Для определения сульфатов была взята проба и оттитрована кондуктометрически рабочим раствором хлорида бария BaCl_2 . Определить по графику эквивалентный объем рабочего раствора BaCl_2 , пошедший на титрование пробы ¹³.

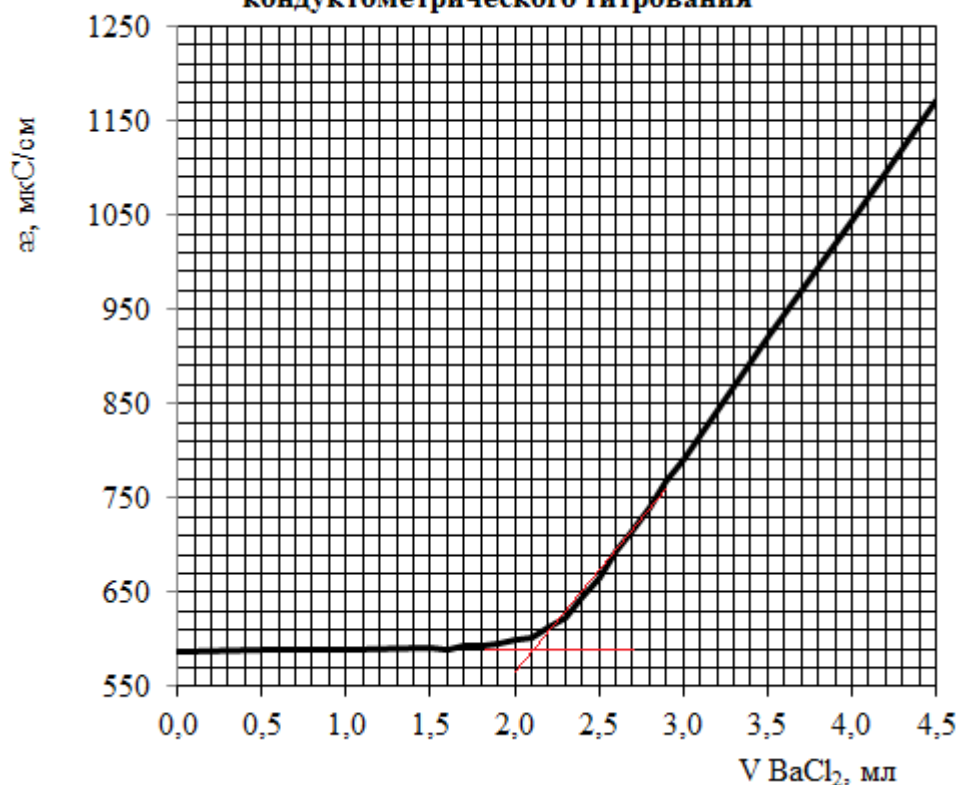
⁹ Ответ: $\lambda_{\infty}(\text{BaClO}_4) = 11,35 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{экв}}$.

¹⁰ Ответ: $\alpha(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 8,27 \text{ См/м}$.

¹¹ Ответ: $\alpha = 0,94 (94 \%)$.

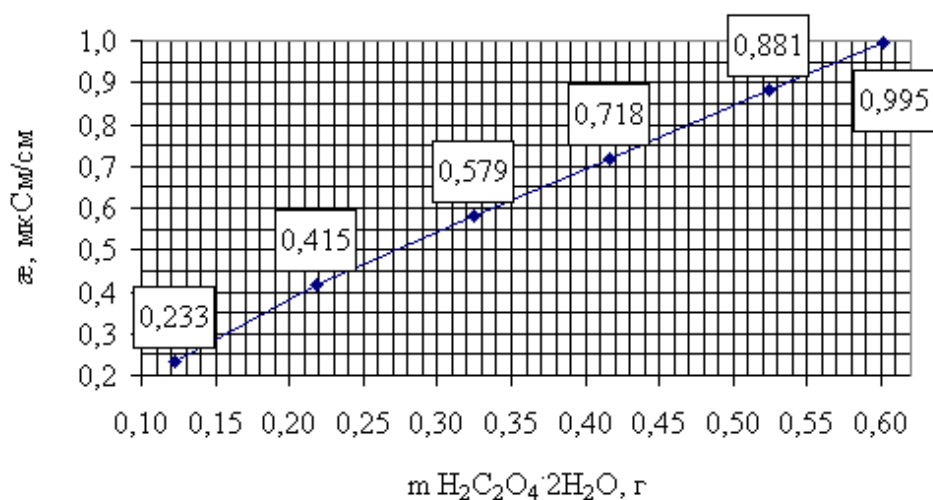
¹² Ответ: $K_{\text{дис}} = 1,61 \cdot 10^{-5}$.

Определение сульфатов методом кондуктометрического титрования



- Определить содержание щавелевой кислоты в вытяжке пробы салата из одуванчиков по калибровочному графику зависимости удельной электрической проводимости от содержания щавелевой кислоты в стандартном растворе, если эквивалентная электрическая проводимость пробы составила 0,65 мкСм/см¹⁴.

Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации щавелевой кислоты в пробе



¹³ Ответ: $V(\text{BaCl}_2) = 2,1$ мл.

¹⁴ Ответ: $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,37$ г.

2.4 Кулонометрия

Кулонометрия (или кулонометрия) – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции посредством измерения, пропущенного через электролитическую ячейку количества электричества Q .

Кулонометрический метод анализа проводится с использованием специального прибора, называемого *кулонометром* (рис. 2.23) и основан на объединенном законе Фарадея, согласно которому масса электрохимически превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества Q , пропущенного через анализируемую пробу. Зависимость выражается уравнением:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

где m – масса электропревращенного (окисленного или восстановленного) вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

Q – количество электричества, затраченное на электропревращение определяемого компонента, Кл;

n – число перемещенных (отданных или принятых электропревращенным компонентом) электронов;

F – постоянная Фарадея – количество электричества, которое необходимо пропустить через электролит для выделения на электроде одного грамм-эквивалента (г-экв) любого вещества, $F = 96500$ Кл.

Кулонометрия единственный физико-химический метод анализа, в котором не требуются стандартные образцы¹⁵.

Различают *прямую кулонометрию* и *кулонометрическое титрование* (так называемая косвенная кулонометрия).

В первом случае анализируемое вещество реагирует непосредственно на электродах, и в задачу прямой кулонометрии входит точное определение окончания электрохимической реакции, измерения израсходованного на реакцию количества электричества и вычисления содержания анализируемого вещества.

При кулонометрическом анализе (который, также, называют *косвенной кулонометрией*) анализируемое вещество не участвует непосредственно в электрохимической реакции. В анализируемый раствор добавляют вспомогательный реагент, который, окисляясь или



Рис. 2.23. Кулонометр Mettler Toledo C20.

¹⁵ *Стандартные образцы* – это вещества с точно известными и официально аттестованными значениями величин, характеризующих их химический состав (содержание элементов, соединений и т.п.), свойства (термодинамические, оптические и др.) либо некоторые физико-химические или технические параметры (например, молекулярные массы полимеров, площадь поверхности порошков, коррозионная стойкость сплавов и пр.).

восстанавливаясь на электродах, взаимодействует затем с анализируемым веществом. Здесь происходит титрование анализируемого раствора реактивом, образующимся в результате электролиза. О количестве израсходованного реагента судят по количеству электричества, затраченного на электролиз.

Как для прямой кулонометрии, так и для кулонометрического титрования обязательны следующие условия:

- 100 %-ное электропревращение анализируемого компонента;
- Надежный способ определения момента завершения электрохимической (для прямой кулонометрии) или химической (для кулонометрического титрования) реакций;
- Точное определение количества электричества (Q), прошедшего через ячейку кулонометра до момента завершения используемой реакции.

Так как окислительно-восстановительные потенциалы для большинства веществ известны, то побочных реакций можно избежать, если процесс вести при строго определенном потенциале, при котором другие вещества не выделяются. Если реакция ведется при постоянном потенциале, то на её завершение указывает падение силы тока в цепи до нуля.

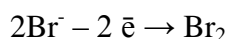
Если есть возможность достаточно точно и без существенных затруднений определить количество вещества, выделившегося на электроде в результате электрохимической реакции путем непосредственного взвешивания соответствующего электрода, вместо кулонометрического есть смысл применить другой метод электрохимического анализа.

Но к кулонометрии, очевидно, есть смысл прибегать тогда, когда изменение массы электрода, произошедшее в результате электрохимической реакции, либо не может быть определено точно, либо когда анализ осуществляется на основании электрохимического процесса, который вообще не сопровождается образованием вещества на электроде и, следовательно, хоть сколько-нибудь значимым увеличением его массы.

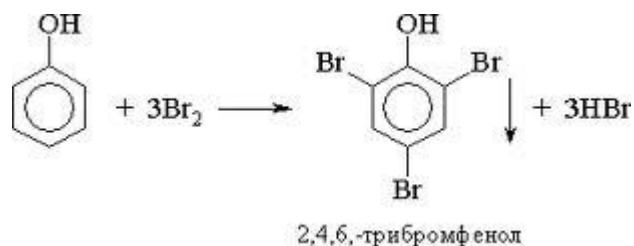
Очевидным плюсом кулонометрии является то, что при невозможности определения осадка на электроде в случае, когда полученный продукт остается в электролите, содержание исходного определяемого вещества в пробе можно определить по количеству затраченного на его получение электричества. Это количество электричества определяется при помощи *кулонометра* (рис. 2.23).

Пример кулонометрического титрования

Методом кулонометрического титрования возможно определять, например, фенолы и ароматические амины бромированием. Для этого в анализируемый раствор фенола (или ароматического амина) вводят бромид калия. На платиновом электроде происходит электрохимическая реакция:



Образовавшийся бром вступает в химическую реакцию с фенолом:



Появление избытка брома свидетельствует об окончании реакции. По количеству электричества, израсходованного на реакцию, рассчитывают количество фенола (или ароматического амина) в анализируемой пробе.

2.4.1 Аппаратура кулонометрии

Кулонометрический метод анализа (как прямой, так и косвенный (кулонометрическое титрование)) проводится с обязательным использованием приборов, называемых *кулонометрами* (Рис. 2.24). Кулонометры, также, называют *кулонометрическими титраторами*, или *кулонометрическими анализаторами*.

Кулонометры измеряют непосредственно количество электричества Q (Кл), прошедшее через анализируемое вещество за время протекания электрохимической реакции, необходимое на электропревращение определяемого компонента. Результат же анализа появляется на табло кулонометра в единицах (например, в ppm, % и др.), установленных на приборе лаборантом согласно целям анализа.

Кулонометр представляет собой электролизер, включаемый в цепь последовательно с ячейкой для электроанализа. Для кулонометра подбирают электрохимический процесс, протекающий со стопроцентным выходом по току¹⁶ и сопровождающийся выделением определенного вещества, количество которого можно легко и точно установить.

Пример 7. Определить рентабельность электролиза, если при пропускании тока силой 2,5 А в течение 2 часов через раствор медного купороса CuSO_4 на катоде выделилось 5,88 г меди.

Решение примера 7.

Дано:

$$I = 2,5 \text{ А}$$

$$\tau = 2 \text{ ч} = 7200 \text{ с}$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{практ}} = 5,88 \text{ г}$$

Решение:

$$m_{\text{Cu}}^{\text{теор}} = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{96500 \cdot n} = \frac{63,54 \cdot 2,5 \cdot 7200}{96500 \cdot 2} = 5,93 \text{ г}$$

где M – молярная масса, г/моль;

¹⁶ *Выход по току* – рентабельность процесса электролиза, характеризующая часть электрической энергии, затраченной на побочные процессы – на выделение наряду с металлом водорода и на теплотери в окружающую среду. Имеет значения от 0 до 1 (в долях), либо от 1 до 100 (в процентах). Рассчитывается по формулам:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{практ}}} \cdot 100$$

где $m_{\text{практ}}$ – масса вещества (г), реально выделяемая на электроде;

$m_{\text{теор}}$ – масса вещества (г), рассчитанная по закону Фарадея;

$Q_{\text{практ}}$ – количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея, (Кл);

$Q_{\text{теор}}$ – количество электричества, реально затраченное на электролиз, (Кл);

Найти: η - ? (%)

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

96500 – постоянная Фарадея¹⁷, Кл;

n – число перемещенных электронов.

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{5,88}{5,93} \cdot 100 = 99,16 \%$$

Ответ: выход по току составил 99,16 %.

Различают три основных вида кулонометров:

- весовые (гравиметрические) – в весовых кулонометрах количество прошедшего электричества рассчитывается по изменению массы катода;
- объемные (волюмометрические) – в объемных кулонометрах расчет производится на основании измерения объема получившихся веществ;
- титрационные – в титрационных кулонометрах количество электричества определяется по данным титрования веществ, появившихся в растворе в результате электродной реакции.



а) Волюмометрический титратор Mettler Toledo C30X/C30D.



б) Кулонометрический титратор «Эксперт-006».



в) Кулонометрический титратор Mettler Toledo C20.

Рис. 2.24. Виды кулонометров.

¹⁷ *Постоянная Фарадея* – количество электричества, необходимое для выделения на электроде 1 г-экв любого вещества, 96 500 Кл.

Весовые кулонометры

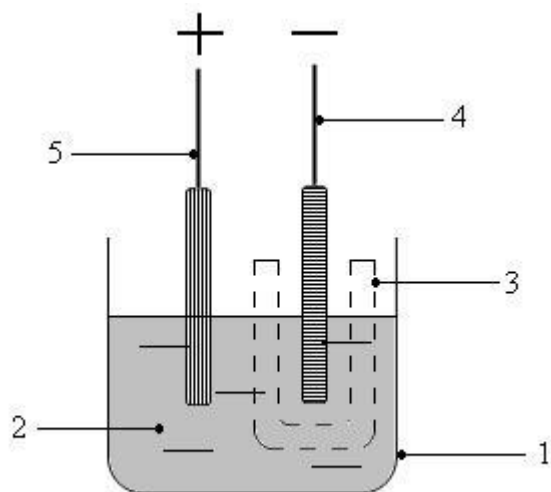


Рис. 2.25. Схема весового кулонометра:

- 1) Электролитическая ячейка;
- 2) Раствор электролита;
- 3) Пористый сосуд;
- 4) Катод;
- 5) Анод.

ошибка определений серебряного кулонометра составляет не более 0,005 %, тогда как медного примерно 0,2 %.

Весовыми (гравиметрическими) кулонометрами являются медный и серебряный кулонометры. Схема весового кулонометра представлена на рис. 2.25. В электролитическую ячейку (1) наливают электролит (2), опускают в него электроды – катод (4) и анод (5). Предотвращению попадания на катод кислорода, образующегося в процессе электрохимической реакции, служит пористый сосуд (3). Электрохимическая реакция в серебряном кулонометре осуществляется при катодной плотности тока, не превышающей $0,02 \text{ A/cm}^2$ и анодной плотности тока не более $0,2 \text{ A/cm}^2$, а в медном - при плотности тока в электродах $0,002 - 0,02 \text{ A/cm}^2$. По увеличению массы катода определяют количество восстановившегося металла и рассчитывают количество электричества, прошедшего через электролит. В серебряном кулонометре электроды выполняются из серебра или платины, в медном – из меди. Серебряный кулонометр более точный, нежели медный:

Кулонометрический титратор



Рис. 2.26. Устройство кулонометрического титратора:

- 1) Кулонометр Mettler Toledo C20;
- 2) Измерительная ячейка с крышкой;
- 3) Встроенная магнитная мешалка с магнитной палочкой;
- 4) Измерительный электрод;
- 5) Генератор с влагопоглотителем;
- 6) Пробка с силиконовой мембраной для ввода пробы;
- 7) Кнопка включения прибора;
- 8) Кнопка «KF1»;
- 9) Кнопка «Reset».

2.4.2 Техника проведения кулонометрических определений



Рис. 2.28. Взвешивание в специальном контейнере на аналитических весах отобранного шприцем образца топлива для его анализа на влагосодержание.

В данном разделе будут рассмотрены приемы выполнения кулонометрических определений на примере определения влагосодержания нефтепродуктов методом кулонометрического титрования. Перед проведением кулонометрических определений подготавливают к работе кулонометрический титратор (1) (см. рис. 2.26). Для этого подключают кулонометрический титратор к сети (разъем (4) рис. 2.27), подключают к кулонометру измерительный и генераторный электроды (разъемы (1) и (3) соответственно, рис. 2.27), насос для заполнения раствором Карла-Фишера измерительной кулонометрической ячейки (или ее опорожнения в случае отработанного раствора Карла-Фишера и необходимости его замены; разъем (2) рис. 2.27). Заполняют генератор (5) (рис. 2.26) влагопоглотителем и устанавливают его в крышку кулонометрической измерительной ячейки (2) (рис. 2.26). В нее же устанавливают измерительный электрод (4) (рис. 2.26) и в отверстие для ввода анализируемого образца – пробку с силиконовой мембраной (6) (рис. 2.26). Заполняют кулонометрическую измерительную ячейку (2) (рис. 2.26) раствором Карла-Фишера. Раствор Карла-Фишера является очень сильным гигроскопом¹⁸, поэтому при использовании данного раствора следят за тем, чтобы он находился в минимальном контакте с любой влагосодержащей средой (даже с воздухом, всегда обладающим определенной влажностью) с целью предотвращения попадания в раствор Карла-Фишера лишней влаги. Прибор для проведения кулонометрических определений подготовлен. Для их проведения включают кулонометр (1) (рис. 2.26) в сеть, кнопка включения (7) находится на передней панели кулонометра. Нажимают появившуюся на табло кулонометра кнопку «KF1» (8) и, после появления окна «Запуск анализа», клавишу «ОК».

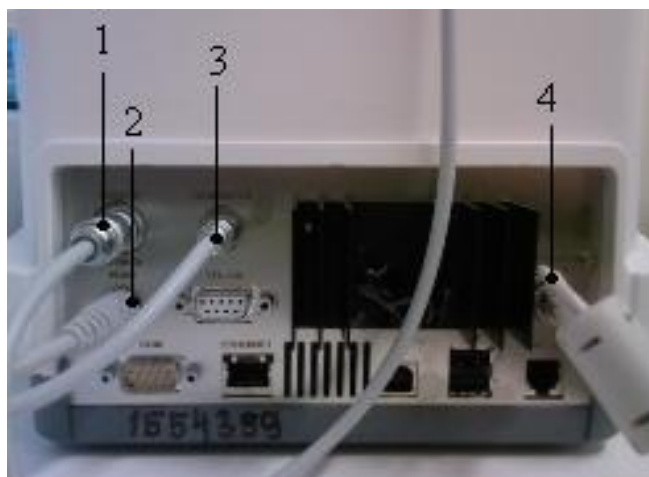


Рис. 2.27. Задняя панель кулонометрического титратора Mettler Toledo C20. Разъемы для подключения кабелей:

- Измерительного электрода;
- Насоса для заполнения измерительной кулонометрической ячейки раствором Карла-Фишера (либо опорожнения ячейки в случае отработанного раствора и необходимости его замены);
- Генераторного электрода;
- включения/выключения кулонометра в сеть.

Прибор начинает работать, определяя влагосодержание раствора Карла-Фишера в измерительной кулонометрической ячейке – так называемый «начальный дрейф», мкг/мин: включается магнитная мешалка (3) и на табло кулонометра начинается построение графика зависимости изменения электродного потенциала (mV) во времени (s). Если в растворе Карла-Фишера содержимое влаги превышает 25 мкг/мин – раствор необходимо заменить. Если же влагосодержание раствора Карла-Фишера, залитого в измерительную кулонометрическую ячейку, не превышает 25 мкг/мин – можно проводить

¹⁸ Гигроскоп – вещество, активно и самопроизвольно поглощающее влагу.

кулонометрический анализ. Для этого отбирают шприцем примерно 0,5 мл анализируемого топлива и взвешивают отобранное количество топлива на аналитических весах с точностью до 0,0001 г (рис. 2.28). На кулонометре нажимают кнопку «Анализ образца», при этом появляется окно «KF1: Добавить образец 1/1». Вводят шприцем пробу топлива в кулонометрическую измерительную ячейку через пробку с силиконовой мембраной (6), удерживая пробку, чтобы при изъятии из нее шприца пробка не была нечаянно изъята из ячейки кулонометра. Опустошенный шприц взвешивают на аналитических весах в контейнере с точностью до 0,0001 г, массу инъецированного в кулонометрическую измерительную ячейку топлива сразу записывают в протокол и в соответствующую графу на табло кулонометра. После нажатия кнопки «Результаты» снимают с табло кулонометра показание влажности топлива (ppm), результат анализа (выдается кулонометром с учетом начального дрейфа раствора Карла-Фишера) вносят в протокол журнала результатов.

По окончании анализа нажимают клавишу «Reset» (9), а для завершения работы кулонометра – клавиши «Выход» и «Shut down».

Применение кулонометрии

1. Кулонометрический метод анализа позволяет решать следующие задачи:
2. Определение массы вещества, участвующего в электрохимической и химической реакциях;
3. Исследование стехиометрии, кинетики реакций, протекающих в жидкой, твердой и газовой фазах;
4. Идентификация образующихся в результате реакции продуктов;
5. Изучение состава малорастворимых, комплексных соединений;
6. Разделение металлов;
7. Определение толщины металлических покрытий;
8. Изучения коррозии металлов и изделий из них: анализ оксидных и коррозионных пленок;
9. Определение числа электронов, принимающих участие в электрохимических реакциях окисления – восстановления неорганических и органических соединений;
10. Оценивание емкости ионообменных мембран;
11. Фазовый анализ;
12. Определение кислотного числа в маслах;
13. Приготовление стандартных образцов, в том числе газовых смесей;
14. Определение влажности нефтехимических продуктов.

Применение кулонометрического метода анализа (как прямого, так и косвенного), также, представлено в таблице 2.29.

Таблица 2.29. «Определение некоторых веществ кулонометрическим методом».

Определяемый компонент	Анализируемое вещество	Определяемый компонент	Анализируемое вещество	
Н ₂	Стали	СО	Атмосферный воздух	
	Топливные газы		Газовые смеси	
	Гелий, азот, насыщенные углеводороды		Расплавленный металл	
	Газовые смеси	Ni	Металлы	
	Водные растворы		Сплавы	
Н ₂ O	Газовые смеси	NO ₂	Припой	
	Природные объекты, инертные газы, адсорбированная влага		Воздух	
NH ₃	Продукты хроматографического анализа	NO ₃ ⁻	Выхлопные газы внутреннего сгорания	
			Газы	Растворы электролитов
O ₂	Продукты хроматографического анализа	HCl, хлорированные углеводороды	Атмосферный воздух	
	Газы		Газовые смеси	
	Продукты пиролиза	O ₃	Атмосферный воздух	
	Природные воды		NO, NO ₂	Продукты хроматографического разделения
	Инертные и топливные газы			Азот
	Сточные воды	Водные растворы		
	Магнезиовюстит	Газовые смеси		
	Водные растворы ПАВ ¹⁹	NO, HNO ₂	Продукты химической реакции	
	Органические вещества	CO ₂	Газы, атмосферный воздух	
	Стали	F ⁻	Электролиты	
	Газы	C ₂ O ₄ ²⁻	Растворы	
	Растворы электролитов	H ⁺ , OH ⁻	Растворы кислот и оснований	
	Пероксиды	H ₂ O ₂	Растворы	
	Гидропероксиды	NO ₂ ⁻	Растворы	
	Растворы серной кислоты	S ²⁻	Электролиты	
	Спирты	SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	Растворы H ₃ PO ₄	
	Газовые смеси	H ₂ CO ₃	Газы	
	Стали	F ₂	Атмосферный воздух	
Водно-органические растворы	Na ⁺	Соли натрия		
Чугуны	ClO ⁻	Производственные растворы ванн отбеливания		
S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻ , SCN ⁻		Mg ²⁺	Растворы	
H ₂ SO ₄	Водные растворы	SO ₂ , H ₂ S	Атмосферный воздух	
Cl	Атмосферный воздух	K ⁺	Соли калия	
Ca ²⁺	Воздух	Ti	Сплавы	
Mn	Раствор	V	Стали	
	Сплавы		Растворы солей	
	Растворы KMnO ₄			

¹⁹ ПАВ – поверхностно-активное вещество – химическое соединение, которое, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывает снижение поверхностного натяжения

Cr ⁶⁺	Растворы бихроматов		ванадия
[Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Растворы солей железа (II) и (III)	H ₂ CN, CN ⁻	Газовые смеси, электролиты
Fe ²⁺	Растворы	Fe ³⁺	Растворы
	Стандартные образцы	Ru ⁴⁺	Растворы Сплавы на основе Ru
	Оксидные пленки на образцах железа	Eu ³⁺ , Sm ³⁺ , Nd ³⁺ , Yb ³⁺	Растворы
	Сплавы	Cu ²⁺	Растворы
	Ядерное топливо	Be	Образцы бериллия
Ru ³⁺	Концентраты после отделения благородных металлов	Se ⁴⁺	Растворы
		Sr ²⁺	Соли стронция
		Ba ²⁺	Растворы солей бария
		Ru ⁴⁺ , Ru ⁶⁺	Растворы
Ag	Слой серебра, нанесенный на медную пластинку	Pd	Сплавы палладия
		Cd ²⁺	Растворы
		In	Сплавы In-Ag-Cd
Cd	Цинк высокой чистоты Припой Сплавы	Zn	Растворы Латуни
		Sn	Сплавы
		Te ⁴⁺	Растворы
Re, W	Сплавы Re-Mo, Re-W	Eu	Сплавы
Ir ⁴⁺	Растворы Концентраты после отделения благородных металлов	Pt	Сплавы платины
		LiBH ₄	Боргидрид лития
		H ₂ SO ₄ , H ₂ S	Газы, масла Сульфокислоты
		Hg ²⁺	Растворы
PbO	Zn, Pb	Pb ⁴⁺	Растворы
Pb ²⁺	Растворы		Соли свинца
Pb	Сплавы Стандартные образцы	Bi ³⁺ Po ²⁺	Галенит
			Растворы Стекла
U	Сплавы Урановые стандарты Урано-нептуниевые сплавы	Th ⁴⁺	Искусственные смеси
		U ⁴⁺	Оксиды урана (VI)
			Растворы нитрата уранила
U ⁶⁺	Смесь оксидов урана и плутония Смесь ThO ₂ и UO ₂ Искусственные смеси	Np	Урано-нептуниевые сплавы
			Растворы
		Na ₂ CO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇	Соли, стандартные образцы
Смеси плутония и урана, а также их оксидов			
Керамические материалы			
Cu	Латуни, бронзы, припой Полупроводниковые соединения Сплавы	Mo	Плутонийсодержащие материалы
			Сплавы Mo-Re-W
			Латуни
Ag	Сплавы, припой Гальванические	Se	Полупроводниковые

	покрытия		соединения
	Полупроводниковые соединения, оксиды, гидроксиды		Шламы сернокислотного производства
Te	Растворы, шламы, сплавы, припой	Cd	Растворы, сплавы, припой
	Полупроводниковые соединения		Расплав металла
Au	Слой золота, нанесенный на медную пластину	C	Сплавы
	Электролиты, сплавы		Стали
N ₂	Титан, стали, алюминий (осч)	Фосфиты	Чугуны
	Сточные воды	ClO ⁻	Горные породы
	Петролейный эфир	Am	Технические образцы
	Морская вода	NaCl	Гипофосфиты
SO ₂	Органические вещества	NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , CH ₃ COONa	HNO ₃ , Ca(ClO) ₂
	Воздух		Растворы
H ₂ S	Газовые смеси	S	Монокристалл
	Выхлопные газы		Растворы солей
	Природные газы		
K ⁺	Газовые смеси	S	Фосфид галлия
	Углеводороды		Железо
	Растворы		Сталь
			Нефть
			Сульфидный щелок
			Петролейный эфир

Как видно, кулонометрия имеет довольно обширную область применения, которая постоянно дополняется и расширяется.

2.4.3 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Кулонометрия»

- Дать определение методу кулонометрии;
- В чем суть прямой и косвенной кулонометрии?
- На каком законе основаны кулонометрические определения?
- Перечислить виды кулонометров;
- Какой параметр определяют кулонометры?
- Назвать три обязательных условия для проведения кулонометрических определений;
- Рассказать технику проведения кулонометрических определений;
- В результате проведения электролиза водного раствора сульфата кадмия CdSO₄ в течение часа при силе тока 3 А получено 6,25 г кадмия. Каков выход по току данного процесса (%)?²⁰
- Перечислить области возможного применения кулонометрического анализа.

²⁰ Выход по току 99,36 %.

2.5 Потенциометрия

Потенциометрический метод анализа основан на измерении величины электродного потенциала в зависимости от физических или физико-химических процессов.

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества в анализируемом образце по величине электродного потенциала.

Плюсами метода являются:

- Высокая точность, высокая чувствительность;
- Возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы;
- Возможность потенциометрического определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения;
- Возможность титрования в мутных и окрашенных средах.
- Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей: они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся воде;
- Возможность автоматизации процесса титрования.

Недостатком метода является его достаточно высокая длительность, которая обусловлена двумя факторами:

- Временем, необходимым для установления потенциала системы после добавления титранта;
- Необходимостью делать при титровании большое число отсчетов.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

2.5.1 Электродный потенциал

При погружении какого-либо металла в воду ионы металла, входящие в его кристаллическую решетку, под воздействием полярных молекул воды отрываются и переходят в раствор, то есть происходит поверхностное растворение металла, вследствие чего на поверхности

Металлическая пластинка	-	+	+	
	-	+		+
	-	+	+	-
	-	+	+	+
	-	+		-
	-	+	-	+
	-	+	+	-
	E			

Рис. 2.30. Разность потенциалов на границе «металл-раствор» - электродный потенциал E (В).

этого слоя находится на поверхности металлической пластинки, вторая – в жидкости, прилегающей к ней.

металлической пластинки остаются в избытке электроны, заряжающие ее поверхность отрицательно (рис. 2.30). Возникающий отрицательный заряд будет все в большей степени препятствовать уходу положительно заряженных ионов металла в раствор. Наконец, растворение металла прекратится вовсе. А точнее, между пластинкой металла и раствором установится динамическое равновесие, в котором скорость растворения металла станет равной скорости обратного осаждения ионов металла из раствора на заряженную отрицательно поверхность металлической пластинки. Положительные ионы металла, перешедшие в раствор вследствие частичного его растворения в силу электростатического притяжения располагаются в жидкости вблизи заряженной отрицательно металлической поверхности, образуя так называемый *двойной электрический слой*. Одна часть

На границе «металл-жидкость» возникает равновесная разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*.

Растворимость металла зависит от его природы и температуры. Для данного металла при данной температуре она постоянна. У различных металлов вследствие неодинаковой энергии связи атомов в кристаллической решетке и различной способности их катионов к гидратации²¹ поверхностное растворение протекает в неодинаковой степени и, следовательно, равновесные электродные потенциалы, возникающие на границе «металл-раствор», будут различными. Кроме того, величина потенциала зависит от природы электрода, концентрации раствора, в который электрод опущен и от характера протекающих в растворе реакций.



Электродные потенциалы измеряются в вольтах, В (по имени Алессандро Вольта; рис. 2.31.) и вычисляются в соответствии с уравнением *Нернста*:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a$$

где $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ – стандартный (нормальный) электродный потенциал – электродный потенциал данного металла, погруженного в раствор, в котором активность металла равна 1 г-ион/л;

Рис. 2.31. Алессандро Вольта (1745-1827).

a – активность ионов металла в растворе, г-ион/л: $a = C_M \alpha$ (α – степень диссоциации);

n – число перемещенных электронов, равно заряду иона металла;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 кДж/(моль·К);

F – постоянная Фарадея – количество электричества, необходимое для выделения на электроде 1 грамм-эквивалента вещества, $F = 96\,500$ Кл;

T – абсолютная температура, при стандартных условиях равна 298 К.

С учетом всех постоянных и множителя, переводящего натуральный логарифм в десятичный ($2,303 \cdot \lg = \ln$), имеем:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a$$

Стандартный (нормальный) потенциал

Стандартные (нормальные) потенциалы большинства электродных процессов в водных растворах давно определены и внесены в справочники физико-химических дисциплин. Примеры величин стандартных (нормальных) электродных потенциалов некоторых систем приведены в таблице 2.32. Измерялись нормальные электродные потенциалы при стандартных условиях - давлении 101 325 Па и температуре 298 К (25°C) относительно выбранного электрода сравнения. Для водных растворов в качестве электрода сравнения

²¹ *Гидратация* – взаимодействие молекул воды с молекулами или ионами растворенного в воде вещества.

использовался водородный электрод (рис. 2.36.), потенциал которого при всех температурах принимается равным нулю. Тогда величина стандартного (нормального) потенциала равна ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого и стандартного электродов.

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Li} = \text{Li}^+ + \bar{e}$	- 3,020	$\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H} + \bar{e}$	+ 0,000
$\text{K} = \text{K}^+ + \bar{e}$	- 2,920	$\text{Sn} = \text{Sn}^{4+} + 4\bar{e}$	+ 0,050
$\text{Ba} = \text{Ba}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2,920	$\text{Sb} = \text{Sb}^{3+} + 3\bar{e}$	+ 0,020
$\text{Sr} = \text{Sr}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2,890	$\text{Bi} = \text{Bi}^{3+} + 3\bar{e}$	+ 0,230
$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2,840	$\text{As} = \text{As}^{3+} + 3\bar{e}$	+ 0,300
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \bar{e}$	- 2,713	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	+ 0,340
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2,380	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \bar{e}$	+ 0,520
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	- 1,660	$\text{J}_2 (\text{тв}) + 2\bar{e} = 2\text{J}^-$	+ 0,536
$\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	- 1,050	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	+ 0,798
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,763	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \bar{e}$	+ 0,799
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	- 0,710	$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2\bar{e}$	+ 0,830
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,441	$\text{Hg} = \text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	+ 0,854
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,402	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+ 1,066
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,270	$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\bar{e}$	+ 1,200
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,230	$\text{Cl}_2 (\text{газ}) + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+ 1,358
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,240	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3\bar{e}$	+ 1,420
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0,126	$\text{Au} = \text{Au}^+ + \bar{e}$	+ 1,700
$\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e}$	- 0,036	$\text{F}_2 (\text{газ}) + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+ 2,850

Рис. 2.32. Стандартные (нормальные) электродные потенциалы.

Пример 7: расчет величины электродного потенциала.

Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор нитрата серебра AgNO_3 с активностью 0,429 моль/1000 г воды. Величина стандартного электродного потенциала серебряного электрода равна 0,799 В.

Решение примера 7.

Дано:

- $t = 25^\circ\text{C}$;
- $a (\text{AgNO}_3) = 0,429$ моль/1000 г воды;
- $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0,799$ В.

Найти: $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - ?$ (В).

Решение:

- $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{AgNO}_3}$;
- $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,799 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 0,429 = 0,777$ В.

Ответ: $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,777$ В.

Способ измерения отдельных электродных потенциалов еще не найден. Для измерения потенциала данного металла составляют гальваническую пару из исследуемого электрода и электрода сравнения (его электродный потенциал точно известен).

Измеряют ЭДС составленной цепи: $\text{ЭДС} = E_{\text{исслед}} - E_{\text{электрода сравнения}}$

Тогда $E_{\text{исслед}} = \text{ЭДС} + E_{\text{электрода сравнения}}$

$$E_{\text{исслед}} = \text{ЭДС} + E_{\text{электрода сравнения}}$$

В качестве электродов сравнения используют, например:

Нормальный водородный электрод (рис. 2.34):

$$E_{\text{H}/\text{H}^+}^0 = 0 \text{ В, при } P = 101\,325 \text{ Па, } a_{\text{H}^+} = 1 \text{ г-ион/л}$$

Каломельный электрод (рис. 2.35):

$$E_{\text{к.э.}}^0 = 0,283 \text{ В, при } P = 101\,325 \text{ Па, } a_{\text{KCl}} = 1 \text{ г-экв/л}$$

2.5.2 Электроды потенциометрии

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика, называемого *измерительным электродом*, от состава анализируемого раствора. В идеальном случае измерительный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста. На практике может наблюдаться некоторое несоблюдение этих положений, объясняющееся, например, мешающим влиянием некоторых ионов либо другими факторами.

Форма и назначение как измерительных потенциометрических электродов, так и электродов сравнения весьма различна (рис. 2.33), но во всех случаях они подсоединяются к потенциометру, с табло которого и будут сниматься показания величины электродного потенциала E (В) или рН анализируемой системы, в зависимости от выбранного режима работы потенциометра. Измерительные электроды подразделяют на две группы:

- рН-электроды (то есть электроды, селективные к иону водорода);
- электроды, селективные к прочим ионам, которые называют *ионселективными электродами*.



а) Стекланные электроды



б) Хлорсеребряный электрод сравнения



в) Ионселективные электроды для определения Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^-

Рис. 2.33. Потенциометрические электроды.

Абсолютную величину потенциала в настоящее время измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого известен и не зависит от состава раствора. Такой электрод и называется *электродом сравнения*. Наиболее известные электроды сравнения – это водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды. Таким образом, измерения всегда проводятся при помощи двух электродов:

измерительного и электрода сравнения (электродная пара). В последнее время получили широкое распространение электроды, объединяющие в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения. Такие электроды получили название *комбинированных электродов*.

Без перечисленных электродов выполнить потенциметрические определения не представляется возможным.

Стеклянный электрод

Стеклянный электрод (рис. 2.33, а) и 2.34) представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку, на конце которой находится стеклянный шарик с мембраной из электродного стекла толщиной стенок 0,06-0,1 мм. Электрод заполнен раствором кислоты или соли, в который для контакта погружена платиновая проволока, играющая роль токоподвода. Поверхность стекла шарика электрода в растворе приобретает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Поэтому стеклянные электроды используются для измерения рН. Во избежание высыхания хрупкого шарика стеклянного электрода он хранится в колпачке с насыщенным раствором хлорида калия КСl (рис. 2.35).

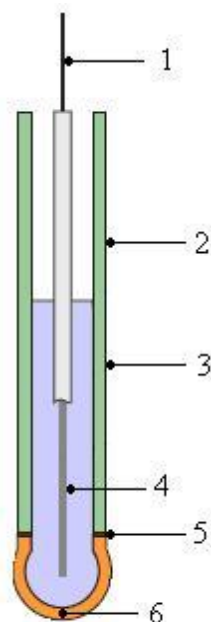


Рис. 2.34. Устройство стеклянного электрода.

1. Токоподвод;
2. Стеклянный корпус электрода (обычное стекло);
3. Внутренний раствор;
4. Вспомогательный электрод;
5. Спай;
6. Шарик с мембраной из электродного стекла.



Рис. 2.35. Хранение стеклянного электрода.

В интервале рН от 2 до 9 стеклянные электроды являются идеальными водородными электродами: их потенциал зависит линейно от рН раствора. В кислых растворах с рН ниже 2 наблюдаются отклонения от истинного значения рН, которые возрастают с увеличением кислотности раствора. В щелочных же средах отклонения еще более значительны. В щелочных средах стеклянный электрод проявляет функции металлического электрода, обратимого по отношению к ионам щелочных металлов. Величина погрешности зависит от температуры, от сорта стекла электрода и от природы щелочных ионов в растворе. Лучшими стёклами можно считать известково-натриевые, худшими – калиевые. Введение в стекло лития увеличивает область применимости стеклянного электрода до рН 13, но одновременно повышается его сопротивление.

Наибольшие отклонения при определённом сорте стекла наблюдаются в растворах LiOH и NaOH и наименьшие – в KOH.

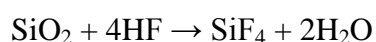
Определение рН растворов производят по калибровочному графику рН – потенциал. В случае, если потенциометр для измерения рН градуирован в единицах рН, прибор следует каждый раз регулировать по точному буферному раствору.

Постоянные времени стеклянных электродов лежат в пределах 1 – 10 с. Время установления потенциала увеличивается с понижением температуры, с уменьшением скорости протекания раствора и при загрязнении электродов. Существуют электроды, которые можно использовать при повышенных температурах (до 150°C).

Существует несколько теорий, объясняющих действие стеклянного электрода. Например, щелочные катионы, связанные с силикатными анионами в кристаллическую решётку (силикатный скелет), могут уходить из неё в раствор, а на их место из раствора приходят другие катионы. В кислом растворе малые по радиусу ионы водорода могут занять место любого катиона. В таком случае стеклянная поверхность приобретает свойства водородного электрода. В щелочном растворе свободные места в кристаллической решётке занимают катионы щелочного металла в зависимости от радиуса катиона и свободного пространства в силикатном скелете. Стеклянный электрод приобретает функцию металлического электрода.

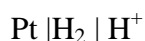
Конструкции стеклянных электродов разнообразны. Для измерения рН кожи, бумаги применяются стеклянные электроды с плоской мембраной, для измерений в вязких средах и для медицинских целей – кольцевидные и игольчатые электроды. Для повышения механической прочности стеклянного электрода можно покрыть одну из поверхностей мембраны металлом. Существует конструкция проточного стеклянного электрода, выполненного в виде трубки, внутри которой протекает исследуемый раствор.

Со стеклянными электродами можно проводить измерения рН в присутствии окислителей, восстановителей, каталитических ядов, а также в присутствии ионов тяжёлых металлов, то есть могут применяться для большинства растворов и поэтому получили наиболее широкое применение. Применение стеклянных электродов невозможно в растворах, содержащих плавиковую кислоту (или ее соли) вследствие химического взаимодействия материала электрода с данными реагентами:

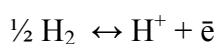


Водородный электрод

Нормальный водородный электрод (рис. 2.36.) используется в качестве электрода сравнения и устроен следующим образом: платиновую пластинку, электролитически покрытую слоем платины, погружают в раствор серной кислоты, содержащий H^+ -ионы в количестве 1 г-ион на 1 л раствора. Через раствор пропускают струю чистого водорода под нормальным давлением. При этом водород в большом количестве поглощается платиной, вследствие чего поверхность пластинки покрывается пленкой из газообразного водорода. В растворе имеются ионы H^+ . Равновесный электродный потенциал устанавливается на границе: газообразный водород на пластинке - ион водорода в растворе. Формулу водородного электрода можно записать так:



В зависимости от природы второго электрода (от знака $E_{\text{исслед}}$) на водородном электроде протекает обратимая реакция:



то есть происходит либо присоединение, либо отдача электронов.

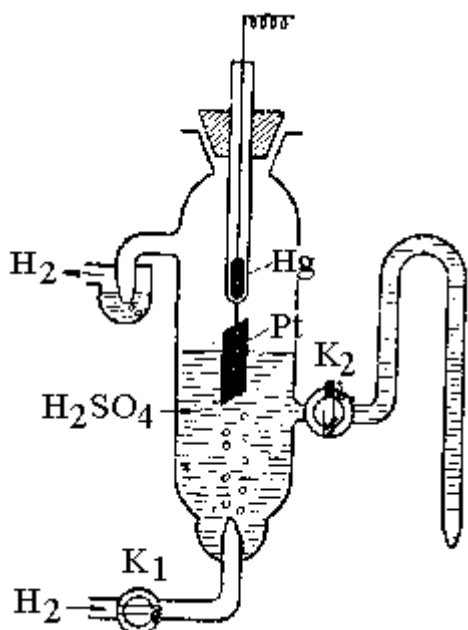


Рис. 2.36. Устройство водородного электрода.

чистый водород. Кроме того, водородный электрод нельзя применять при наличии в растворе окислителей. В этом случае измерение электродных потенциалов производят, применяя в качестве электрода сравнения каломельный (рис. 2.37.) или хлорсеребряный электроды.

2.16.3. Каломельный электрод

Каломельный электрод (рис. 2.37.) используется в качестве электрода сравнения при измерении электродных потенциалов некоторых металлов в случае, когда невозможно использовать нормальный водородный электрод. Формулу каломельного электрода можно записать так:

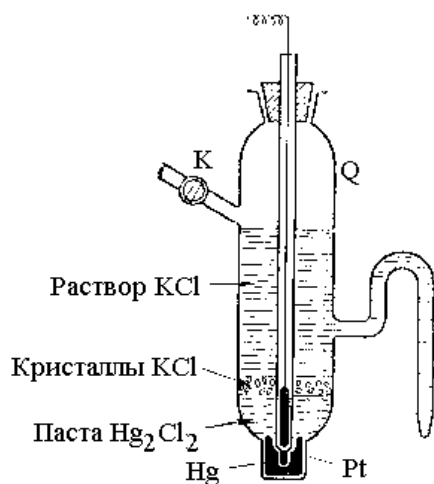


Рис. 2.37. Устройство каломельного электрода.

При указанных условиях ($p(\text{H}_2) = 101\,325 \text{ Па}$; $C(\text{H}^+) = 1 \text{ г-ион/л}$) нормальный потенциал водородного электрода $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ условно принимают равным нулю. По отношению к этому электроду с нулевым значением потенциала удобно измерять потенциалы других металлов. В данном случае измеренная ЭДС (E) оказывается численно равной $E_{\text{исслед.}}$. Например, при измерении потенциала меди по отношению к водородному электроду

$$E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{H}_2/\text{H}^+),$$

но так как $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0$, то $E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$.

Для цинка $E = E^0(\text{H}_2/\text{H}^+) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$.

Равновесный потенциал водородного электрода устанавливается не сразу, а по истечении довольно продолжительного времени. При работе с водородным электродом требуется точно поддерживать давление струи водорода, равное нормальному давлению ($101\,325 \text{ Па}$) и применять

Каломельный электрод сравнения устроен следующим образом: на дно сосуда Q наливают ртуть Hg, покрывают ее сверху пастой из каломели Hg_2Cl_2 и помещают платиновую Pt проволоку, впаянную в стекло и служащую для подвода и отвода электронов.

Сосуд Q заполняют насыщенным каломелью 1 молярным (или 0,1 молярным) раствором хлорида калия KCl. Каломель Hg_2Cl_2 – соль, трудно растворимая в воде, следовательно, концентрация ионов ртути Hg_2^{2+} в растворе очень мала. Еще сильнее она понижается в присутствии одноименного (с Hg_2Cl_2) иона Cl^- (в растворе KCl).

При работе каломельного электрода протекает реакция:



При постоянной температуре концентрация ионов ртути в растворе постоянна, что обеспечивает необходимую устойчивость потенциала каломельного электрода. Потенциал, устанавливающийся на границе $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, зависит от концентрации взятого раствора хлорида калия. Потенциалы 0,1 М, 1 М и насыщенного каломельных электродов измерены по отношению к водородному электроду и занесены в таблицы для различных температур и указанных концентраций. Эти потенциалы используют при опытном определении электродных потенциалов методом измерения ЭДС цепи "исследуемый электрод - каломельный электрод". Например, найденная опытным путем ЭДС цепи, составленной из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка ZnSO_4 и каломельного (1 М) электрода при 25°C равна 1,043 В.

$$E_{\text{к.э.}} = 0,283 \text{ В}$$

$$E = E_{\text{к.э.}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0,283 - 1,043 = -0,76 \text{ В}$$

Таким образом можно определять электродные потенциалы любых металлов. Электроды в потенциометрическом анализе выступают в роли индикаторов.

Хлорсеребряный электрод

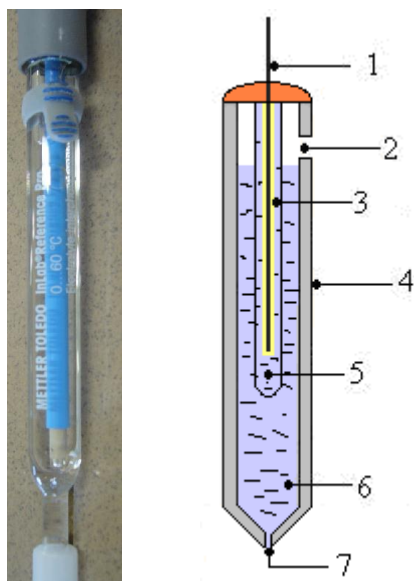


Рис. 2.38. Хлорсеребряный электрод сравнения :

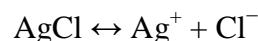
1. Серебряная проволочка;
2. Отверстие для ввода раствора KCl ;
3. Слой AgCl ;
4. Корпус электрода;
5. Внутренний раствор KCl ;
6. Внешний раствор KCl ;
7. Крошечное отверстие, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором.

мостиком.

Хлорсеребряный электрод (рис. 2.38.) характеризуется стабильностью потенциала (при 25°C потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода составляет 0,222 В) и простотой конструкции и, наряду с водородным и каломельным электродами, используется в потенциометрии в качестве электрода сравнения. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволочку (1), электролитически покрытую слоем малорастворимой соли серебра, обычно – хлорида серебра AgCl (3) и опущенной в насыщенный раствор хлорида калия (5). Схематически хлорсеребряный электрод записывается так:



Потенциалоопределяющим для такого электрода является анион хлорида в равновесии:



Конструкция современного хлорсеребряного электрода сравнения включает в себя два раствора хлорида калия: один из них внешний (4) – служит солевым мостиком между электродом и анализируемой средой и одновременно предотвращает загрязнение внутреннего раствора (5), исключая его контакт с анализируемым раствором. Устроенные таким образом электроды получили название *электродов с двойным солевым мостиком.*

Ионселективные электроды

Индикаторный электрод, предназначенный для определения какого-либо одного иона, называется ионселективным электродом.

Существуют ионселективные электроды (рис. 2.39.) для определения ионов кальция, аммония, серебра, натрия, хлоридов, нитратов и других ионов.



а) кальция



б) аммония



в) хлоридов



г) нитратов

Рис. 2.39. Ионселективные электроды.

Большинство ионселективных электродов не обладают высокой избирательностью (селективностью) и эффективны в довольно узком диапазоне концентраций (обычно 4 – 6 порядков), поэтому область применения ионометрии не особенно широка.

Но в лабораторной практике метод зарекомендовал себя хорошо, имеет право на существование и находит свое применение, необходимо лишь убедиться в применимости этого метода к конкретным условиям.

Основная доля исследований в области ионоселективных электродов была проведена в 40 – 60-х годах XX-го века. С тех пор были отобраны наилучшие электрохимические системы, на базе которых производят электроды. Все это объясняет то, что подавляющее большинство ионселективных электродов выпускаются в единственной модификации.

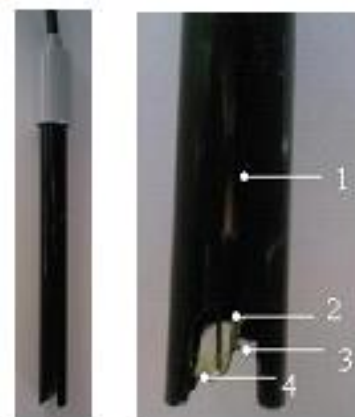
Комбинированный электрод

Индикаторный электрод, объединяющий в своем корпусе гальваническую пару, состоящую из измерительного электрода и электрода сравнения, называется комбинированным электродом.

Комбинированный электрод (рис. 2.40.) более удобен в использовании по сравнению с электродной парой «измерительный электрод – электрод сравнения», так как он более компактен (один датчик вместо двух, что вдвое снижает вероятность внесения загрязнений в пробу при проведении анализа) и проще в обслуживании по сравнению с электродной парой.

Рис. 2.40. Комбинированный электрод

1. Корпус электрода;
2. Токоподвод;
3. Электрод сравнения
4. Индикаторный электрод с мембраной из электродного стекла



Вследствие своего удобства комбинированные электроды постепенно вытесняют из потенциометрических определений отдельные электроды и электроды сравнения и не применяются лишь в тех единичных случаях, когда электродную пару заменить комбинированным электродом невозможно. Хранение комбинированного электрода

происходит так же, как и стеклянного – в колпачке с насыщенным раствором хлорида калия KCl, что защищает электрод от высыхания и, соответственно, порчи (рис. 2.35.).

2.5.3 Кривые потенциометрии

Кривая потенциометрического титрования – это зависимость величины рН или ЭДС (Е) гальванического элемента (ось ординат, В) от объема прилитого рабочего раствора (ось абсцисс, мл).

Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема прибавленного раствора неравномерно: сначала это изменение невелико, затем становится более заметным и, наконец, в *точке эквивалентности*²² достигает наибольшего значения.

По кривой титрования можно установить точку эквивалентности как точку перегиба кривой. Вертикальный участок обычной кривой потенциометрического титрования (участок II, рис. 2.41.) указывает на точку эквивалентности.

Форма кривой титрования может быть различной в зависимости от анализируемого и рабочего вещества. Но на каждой из кривой можно выделить три участка (рис. 2.41.): I и III участки довольно пологие, на них изменение величины электродного потенциала от объема добавленного рабочего раствора происходит незначительно: I участок отвечает интервалу изменения электродного потенциала (или рН) до точки эквивалентности, III участок – после нее. В интервале же участка II, происходит резкое изменение величины электродного потенциала (или рН) при незначительном добавлении объема рабочего раствора. Это – *скачок титрования*, в нем находится точка эквивалентности. При титровании сильных электролитов сильными же электролитами скачок титрования достаточно большой, однако если в процессе титрования участвуют слабые электролиты (как в качестве анализируемых веществ, так и в качестве рабочего вещества), интервал скачка титрования сужается и иногда становится настолько небольшим, что определить по нему точку эквивалентности становится проблематично. Поэтому вместо обычных кривых, показывающих зависимость величины электродного потенциала (или рН) от объема прилитого рабочего раствора при потенциометрическом титровании часто используют так называемые *дифференциальные кривые* – кривые зависимости отношения $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ от объема прилитого при титровании рабочего

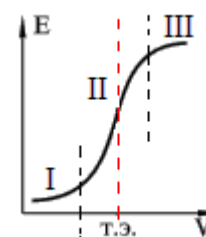


Рис. 2.41. Кривая потенциометрического титрования.

раствора, где ΔE – изменение значения величины электродного потенциала (мВ), а ΔV – объема титранта (мл) между последующей порцией добавленного рабочего раствора и предыдущей. На дифференциальной кривой точка эквивалентности определяется по ее пику (рис. 2.42.).

Если потенциометрически титруют многоосновное (или многокислотное) соединение, то на кривой титрования появляются несколько изгибов, каждый из которых отвечает соответственно оттитрованной определенной степени.

²² **Точка эквивалентности** – момент окончания реакции между определяемым и рабочим веществами.

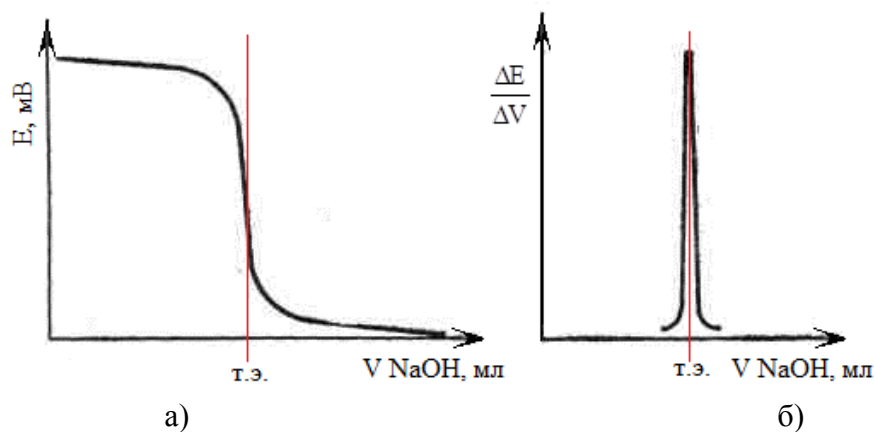


Рис. 2.42. Кривые потенциметрического титрования раствора соляной кислоты HCl рабочим раствором гидроксида натрия NaOH: а) обычная; б) дифференциальная.

На дифференциальной же кривой появляются отвечающие основности (или кислотности) соединения пики (рис. 2.43.). Точке эквивалентности отвечает последний пик на дифференциальной кривой потенциметрического титрования.

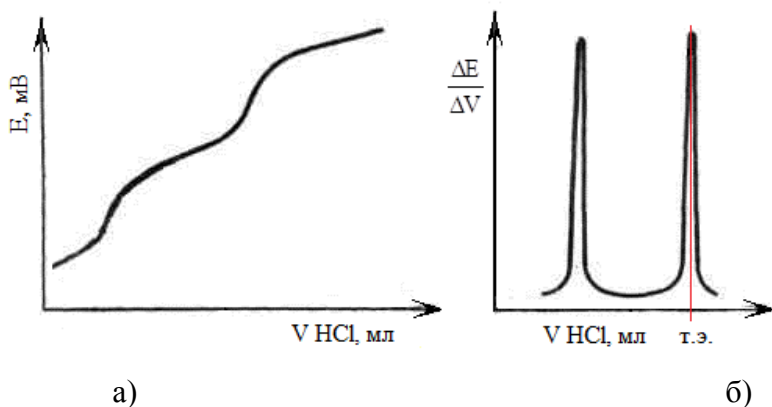


Рис. 2.43. Кривые потенциметрического титрования раствора соды Na₂CO₃ рабочим раствором соляной кислоты HCl: а) обычная; б) дифференциальная.

Для интерпретации результатов потенциметрических определений дифференциальные кривые титрования удобнее использовать, нежели обычные как для кислотно-основного, так и для всех остальных видов потенциметрического титрования – окислительно-восстановительного (рис. 2.44.), по методу осаждения и комплексообразования.

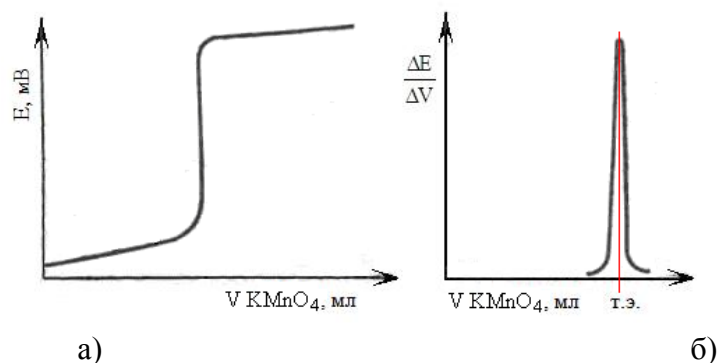


Рис. 2.44. Оксидиметрические кривые потенциметрического титрования раствора железа (II) Fe²⁺ рабочим раствором перманганата калия KMnO₄: а) обычная; б) дифференциальная.

2.5.4 Прямой потенциометрический метод анализа

Прямая потенциометрия применяется для непосредственного определения рН анализируемых сред, а так же для определения в пробах активности (концентрации) всевозможных ионов (например, Ag^+ (или NO_3^-) в растворе AgNO_3 или любых других ионов) по значению величины электродного потенциала E соответствующего ионселективного индикаторного электрода (например, серебряного или любого другого). Исторически первыми методами прямой потенциометрии были способы определения водородного показателя рН (рН-метрия) с использованием стеклянного электрода. Появление ионселективных электродов привело к возникновению ионометрии (рХ-метрии), где $\text{рХ} = -\lg(a_x)$, a_x – активность компонента X электрохимической реакции. Часто рН-метрию рассматривают как частный случай ионометрии. Градуировка шкал приборов потенциометров по значениям рХ затруднена из-за отсутствия соответствующих стандартов. Поэтому при использовании ионселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика.

К прямой потенциометрии относится также редоксиметрия – измерение стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от активностей окисленной и восстановленной форм вещества.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого раствора не меняется. При этом не требуется предварительного отделения определяемого вещества. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технологических процессов.

Пример 8: определение хлоридов методом прямой потенциометрии.

Для проведения анализа на содержание хлоридов было приготовлено семь стандартных растворов с концентрацией хлоридов соответственно 40, 100, 200, 260, 300, 400 и 500 мг/л. При помощи потенциометра и ионселективного электрода с хлоридной функцией были определены величины электродных потенциалов (мВ) всех стандартных растворов. Результаты определений были внесены в таблицу 2.45.

Концентрация хлоридов, мг/л	Электродный потенциал E , мВ
40	193
100	172
200	152
260	145
300	142
400	134
500	128

Рис. 2.45. Таблица «Зависимость величины электродного потенциала от концентрации хлоридов».

Задание: Построить калибровочный график зависимости величины электродного потенциала E (ось ординат, мВ) от концентрации хлоридов в растворе (ось абсцисс, мг/л). Определить по построенному калибровочному графику содержание хлоридов (мг/л) в анализируемой пробе, электродный потенциал которой оказался равен 161 мВ.

Решение примера 8.

Строим калибровочный график зависимости величины электродного потенциала E (мВ) от концентрации хлоридов в стандартном растворе (мг/л) – рис. 2.46.

Зависимость электродного потенциала от концентрации хлоридов

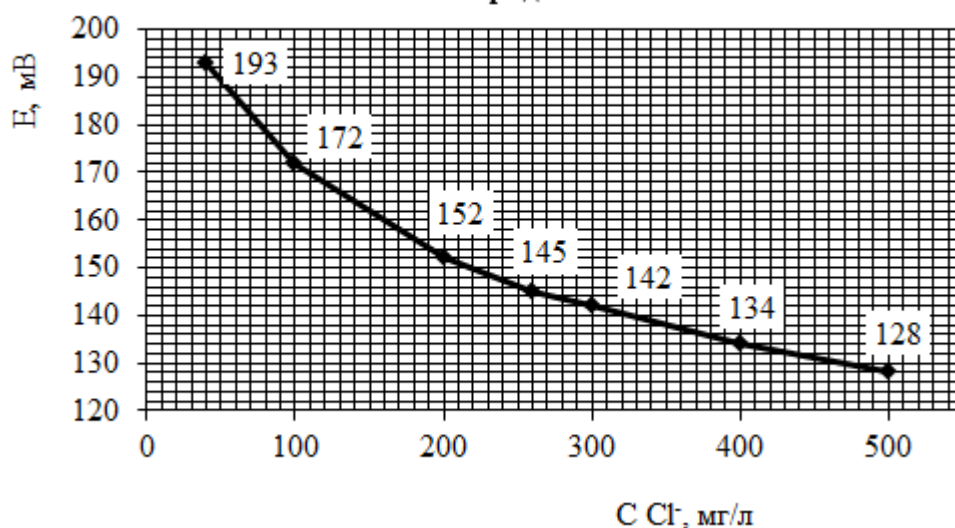


Рис. 2.46. Определение хлоридов методом прямой потенциометрии.

По калибровочному графику зависимости величины электродного потенциала E (мВ) от концентрации хлоридов (мг/л) определяем содержание хлоридов анализируемой пробе с электродным потенциалом 161 мВ (рис. 2.47.):

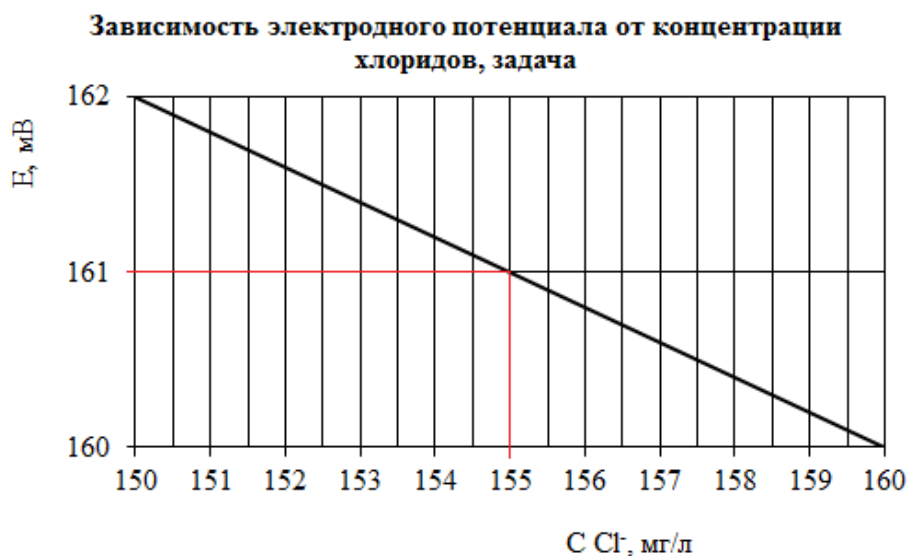


Рис. 2.47. Определение концентрации хлоридов по величине электродного потенциала анализируемой пробы.

Ответ: Содержание хлоридов в анализируемой пробе с электродным потенциалом 161 мВ составляет 155 миллиграмм на литр.

2.5.5 Потенциометрическое титрование

Суть метода заключается в том, что в исследуемый раствор погружают гальванический элемент, состоящий из электрода сравнения и индикаторного электрода (или современный комбинированный электрод) и титруют раствор, определяя ЭДС (мВ) гальванического элемента в ходе титрования. По данным титрования строят кривую титрования в координатах $E = f(V_{p.p., \text{ мл}})$ или дифференциальную кривую титрования в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ -

$V_{p.p., \text{ (мл)}}$. По кривой титрования находят объем рабочего раствора, эквивалентный

содержанию определяемого в пробе вещества. По эквивалентному объему рассчитывают содержание определяемого вещества в анализируемой пробе.

Различают четыре вида потенциометрического титрования:

Кислотно – основное титрование.

Данный вид титрования основан на использовании реакций нейтрализации



и позволяет определять содержание кислот или оснований в смеси. В качестве электрода сравнения часто используют хлорсеребряный электрод, а в качестве индикаторного электрода может быть использован любой электрод, обратимый к ионам H^+ (водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный), наиболее же часто используют стеклянный электрод. Можно использовать, также, современные комбинированные электроды.

Окислительно – восстановительное титрование.

Основано на окислительно-восстановительных реакциях. Проводится с использованием электродов, в состав которых входит благородный металл, чаще всего платина.

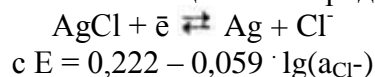
Титрование по методу осаждения.

Основано на реакциях, идущих с образованием малорастворимых соединений (осадков). Индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные либо к определяемому иону, либо к иону-осадителю. Метод широко применяется для определения катионов серебра, ртути, цинка, свинца, анионов хлора, брома, иода.

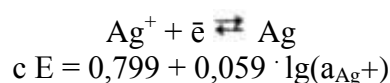
Комплексонометрическое титрование.

Основано на реакциях, идущих с образованием комплексных соединений. В качестве рабочих растворов используют комплексоны – нитрилотриуксусную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ) либо ее соли (ЭДТА). Этим методом титруют катионы металлов, используя в качестве индикаторного, электрод из соответствующего металла или подходящий ионселективный электрод.

При потенциометрическом титровании вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) электродного потенциала E , обусловленное заменой одной электрохимической реакции другой с соответствующим изменением E^0 . Например, при титровании ионов Cl^- раствором AgNO_3 с серебряным индикаторным электродом до точки эквивалентности при избытке ионов Cl^- потенциал электрода определяется реакцией



а после точки эквивалентности при избытке ионов Ag^+ – реакцией



Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с титриметрическими методами, в которых применяют химические индикаторы:

- объективность и точность в установлении конечной точки титрования;

- низкая граница определяемых концентраций;
- возможность титрования мутных и окрашенных растворов;
- возможность дифференцированного (раздельного) определения компонентов смесей из одной порции раствора, если соответствующие E^0 достаточно различаются.

Пример 9: определение гидроксида натрия в образце каустической соды методом потенциометрического титрования.

Для определения массового содержания гидроксида натрия в образце каустической соды была взята навеска каустической соды массой 0,2418 г, растворена в мерной колбе на 50 мл, объем раствора в колбе был доведен до риски и тщательно перемешан. Из приготовленного раствора была отобрана аликвота 5 мл и оттитрована потенциометрически 0,1 н раствором соляной кислоты. Данные потенциометрического титрования были сведены в таблицу результатов (рис. 2.48 а).

Задание: по полученным результатам потенциометрического титрования рассчитать массовое содержание гидроксида натрия (%) в образце каустической соды.

Решение примера 9.

Используя таблицу результатов потенциометрического титрования (рис. 2.48 а), строим дифференциальную кривую (рис. 2.48 б), откладывая по оси абсцисс значения объема прилитого рабочего раствора соляной кислоты ($V \text{ HCl}$, мл), а по оси ординат – значение отношения изменения величины электродного потенциала от изменения объема прилитого к аликвоте каустической соды рабочего раствора соляной кислоты: $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$.

V_{HCl} , мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
4,5	280	2	0,1	20
4,6	278	2	0,1	20
4,7	276	2	0,1	20
4,8	273	3	0,1	30
4,9	270	3	0,1	30
5,0	266	4	0,1	40
5,1	262	4	0,1	40
5,2	257	5	0,1	50
5,3	250	7	0,1	70
5,4	240	10	0,1	100
5,5	222	18	0,1	180
5,6	190	32	0,1	320
5,7	130	60	0,1	600
5,8	35	95	0,1	950
5,9	-91	126	0,1	1260
6,0	-115	24	0,1	240
6,1	-130	15	0,1	150
6,2	-140	10	0,1	100
6,3	-148	8	0,1	80
6,4	-154	6	0,1	60
6,5	-159	5	0,1	50



Точка эквивалентности определяется по пику на кривой титрования, отвечающему эквивалентному объему рабочего раствора соляной кислоты, пошедшему на титрование пробы каустической соды;

$$V \text{ HCl экв.} = 5,9 \text{ мл.}$$

Рис. 2.48. Оформление результатов потенциометрического титрования образца каустической соды раствором соляной кислоты.

Расчет массового содержания (%) гидроксида натрия NaOH в образце каустической соды ведется по формуле:

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{N HCl}} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot V_{\text{HCl (ЭКВ)}} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески каустической соды}}}$$

где:

- $C_{\text{N HCl}}$ – нормальная концентрация рабочего раствора соляной кислоты; 0,1 г-экв/л;
- Γ -экв NaOH – химический эквивалент гидроксида натрия; 40,00 г/моль;
- $V_{\text{HCl (ЭКВ)}}$ – объем HCl, пошедший на титрование; определяется по пику на дифференциальной кривой титрования; 5,9 мл;
- $V_{\text{мерной колбы}}$ – объем мерной колбы, в которой готовился анализируемый раствор каустической соды; 50 мл;
- $V_{\text{аликвоты}}$ – объем раствора каустической соды, взятый для титрования; 5 мл.

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{1000} \cdot 5,9 \cdot \frac{50}{5} \cdot \frac{100}{0,2418} = 97,60 \%$$

Ответ: Массовое содержание гидроксида натрия NaOH в образце каустической соды составляет 97,60 %.

С помощью метода потенциометрического титрования определяют широкий круг веществ в водных и неводных средах.

2.5.6 Аппаратура потенциометрии

Величину электродного потенциала E (В) можно рассчитать по уравнению Нернста (см. пример б), а можно определить при помощи прибора – *потенциометра* (рис. 2.49.). Любой потенциометр всегда является и рН-метром тоже, так как включает в себя два режима работы: измерение электродного потенциала (мВ) или измерение рН. Клавиша переключения режимов измерения всегда вынесена на переднюю панель прибора.



а) рН-метр 666 221



б) рН-метр 752 Portamess
Calimatic Knick



в) рН-метр 766 Calimatic Knick

Рис. 2.49. Виды потенциометров-рН-метров.

Устройство и характеристики потенциометра Seven Easy S20 Mettler Toledo

Потенциометр Seven Easy S20 Mettler Toledo – прибор, предназначенный для измерения рН (в диапазоне $0,00 \div 14,00 \pm 0,01$), электродного потенциала (в диапазоне $-1999 \div 1999 \pm 1$ мВ) и передачи результатов измерений. Прибор работает в интервале температур $5^\circ\text{C} \div 105^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Имеет возможность получения питания как от сети, так и от батареек, что дает возможность проведения измерений в любом месте. Обладает встроенной функцией

автоматической термокомпенсации как при калибровке, так и при проведении измерений, что позволяет исключить ошибку, связанную с отличием рабочей температуры от 25°C. Автоматическое фиксирование результата прибором улучшает воспроизводимость результатов и обеспечивает высокое качество измерений. Показания прибора фиксируются на электронном жидкокристаллическом табло. Калибровка прибора производится с помощью стандартных растворов, прибор же обладает автоматической функцией распознавания буферного раствора, что сокращает время калибровки и исключает ошибки при калибровании прибора. Несомненным плюсом прибора является наличие у него функции самодиагностики, что позволяет получать информацию о состоянии прибора.



Рис. 2.50. Устройство и назначение клавиш потенциометра Seven Easy S20 Mettler Toledo.

- 1) Клавиша «on/off» включения/выключения прибора;
- 2) Клавиша выбора стандартов калибровки;
- 3) Клавиша для установки температуры;
- 4) Табло потенциометра;
- 5) Клавиша запуска режима измерений;
- 6) Клавиша выбора режима измерений;
- 7) Клавиша для работы прибора в режиме калибровки.

Техника проведения потенциометрических определений.

Сначала подготавливают прибор – потенциометр. Для этого подключают к потенциометру сетевую кабель (для подсоединения потенциометра к источнику питания; рис. 2.51; 1)), составляют гальванический элемент с индикаторным электродом (рис. 2.51 6), потенциал которого зависит от активности (концентрации) хотя бы одного из компонентов электрохимической реакции и электродом сравнения, подключают его к потенциометру (рис. 2.51 3). Вместо гальванической пары можно использовать комбинированный электрод.

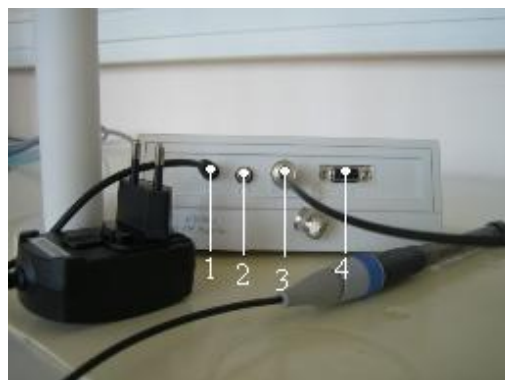


Рис. 2.51. Подготовка к работе потенциометра Seven Easy S20 Mettler Toledo.

- 1) Разъем для подключения сетевого кабеля;
- 2) Разъем для подключения электрода сравнения;
- 3) Разъем для подключения индикаторного (или комбинированного) электрода;
- 4) Разъем для подключения компьютера;
- 5) Потенциометр Seven Easy S20 Mettler Toledo;
- 6) Индикаторный (или комбинированный) электрод.

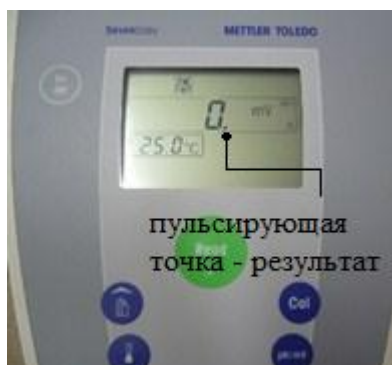


Рис. 2.52. Точка, фиксирующая результат измерения.

Включают потенциометр в сеть (кнопка «ON/OFF», рис. 2.50; 1). Выбирают нужные для анализа единицы измерения – величину электродного потенциала в мВ (mV) или pH (кнопка «pH/mV», рис. 2.50; 6). Прибор готов к работе, когда перестанет пульсировать точка на табло (рис. 2.52).

Для проведения прямых потенциометрических определений с подключенного к потенциометру индикаторного электрода (рис. 2.51; 6) снимают защитный колпачок. Дважды промывают электрод в потенциометрируемом растворе, промытый электрод опускают в исследуемый раствор, нажимают клавишу «READ» (рис. 2.51; 5), ждут установления стабильного значения величины электродного потенциала (или pH, на что укажет прекращение пульсации

точки на табло дисплея потенциометра; рис. 2.52) и измеряют электродвижущую силу (ЭДС) этого элемента. Результат измерений появится на электронном табло потенциометра.

При проведении потенциометрического титрования подключенный к потенциометру индикаторный электрод и электрод сравнения (либо комбинированный электрод) опускают в анализируемую пробу и снимают результат измерения величины ЭДС гальванической пары после добавления каждой порции рабочего раствора. На основании полученных результатов строят кривую титрования, по которой определяют эквивалентный объем рабочего раствора, пошедший на титрование анализируемой пробы, на основании чего рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемой пробе.

Пример 10: определение карбоната натрия в образце технической соды методом потенциометрического титрования.

Для определения массового содержания карбоната натрия в образце технической соды была взята навеска технической соды массой 1,4112 г, растворена в мерной колбе на 250 мл, объем раствора в колбе был доведен до риски и тщательно перемешан. Из приготовленного раствора была отобрана аликвота 5 мл и оттитрована потенциометрически 0,1 н раствором соляной кислоты. Данные потенциометрического титрования были сведены в таблицу результатов (рис. 2.53 а).

Задание: по полученным результатам потенциометрического титрования рассчитать массовое содержание карбоната натрия (%) в образце технической соды.

Решение примера 10. Используя таблицу результатов потенциометрического титрования (рис. 2.53 а), строим дифференциальную кривую (рис. 2.53 б), откладывая по оси абсцисс значения объема прилитого рабочего раствора соляной кислоты (V_{HCl} , мл), а по оси ординат – значение отношения изменения величины электродного потенциала от изменения объема, прилитого к аликвоте технической соды рабочего раствора соляной кислоты: $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$.

Расчет массового содержания (%) карбоната натрия Na_2CO_3 в образце технической соды ведется по формуле:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{N HCl}} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000} \cdot V_{\text{HCl (ЭКВ)}} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{навески технической соды}}}$$

где:

- $C_{\text{N HCl}}$ – нормальная концентрация рабочего раствора соляной кислоты; 0,1 г-экв/л;
- г-экв Na_2CO_3 – химический эквивалент карбоната натрия; 53,00 г/моль;

- $V_{\text{HCl (экв)}}$ – объем HCl, пошедший на титрование; определяется по второму пику на дифференциальной кривой титрования; 5,1 мл;

- $V_{\text{мерной колбы}}$ – объем мерной колбы, в которой готовился анализируемый раствор каустической соды; 250 мл;

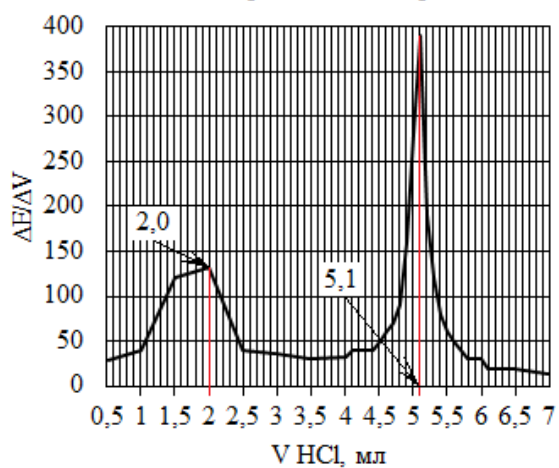
- $V_{\text{аликвоты}}$ - объем раствора технической соды, взятый для титрования; 5 мл.

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1 \cdot 53,00}{1000} \cdot 5,1 \cdot \frac{250}{5} \cdot \frac{100}{1,4112} = 95,77 \%$$

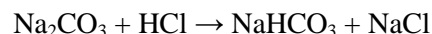
V_{HCl} , мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	-164			
0,5	-150	0,5	14	28
1,0	-130	0,5	20	40
1,5	-70	0,5	60	120
2,0	-4	0,5	66	132
2,5	16	0,5	20	40
3,0	34	0,5	18	36
3,5	49	0,5	15	30
4,0	65	0,5	16	32
4,1	69	0,1	4	40
4,2	73	0,1	4	40
4,3	77	0,1	4	40
4,4	81	0,1	4	40
4,5	86	0,1	5	50
4,6	92	0,1	6	60
4,7	99	0,1	7	70
4,8	108	0,1	9	90
4,9	124	0,1	16	160
5,0	152	0,1	28	280
5,1	191	0,1	39	390
5,2	210	0,1	19	190
5,3	222	0,1	12	120
5,4	230	0,1	8	80
5,5	236	0,1	6	60
5,6	241	0,1	5	50
5,7	245	0,1	4	40
5,8	248	0,1	3	30
5,9	251	0,1	3	30
6,0	254	0,1	3	30
6,5	264	0,5	2	20
7,0	271	0,5	7	14

а) Таблица результатов

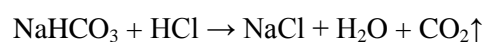
Определение карбоната натрия в образце технической соли методом потенциометрического титрования



Первый излом на кривой титрования (точка 2,0 мл) отвечает половине оттитрованного карбоната:



Второй излом (точка 5 мл) – всему оттитрованному карбонату:



Таким образом, эквивалентный объем соляной кислоты, пошедшей на титрование пробы технической соды:

$V_{\text{HCl экв.}} = 5,1 \text{ мл.}$

б) Дифференциальная кривая титрования

Рис. 2.53. Оформление результатов потенциометрического титрования образца технической соды раствором соляной кислоты.

Ответ: Массовое содержание карбоната натрия Na_2CO_3 в образце технической соды составляет 95,77 %.

После окончания работы электрод промывают дистиллированной водой, отсоединяют от прибора и убирают в футляр для хранения. На шарик стеклянного электрода надевают колпачок с насыщенным раствором хлорида калия KCl. Потенциометр выключают нажатием клавиши «ON/OFF» (рис. 2.50; 1) и отсоединяют от сети.

Применение потенциометрии

Потенциометрические методы анализа широко используют для определения кислотности и щелочности всевозможных образцов, автоматизации контроля технологических процессов в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической и др. отраслях промышленности, в медико-биологических исследованиях, клинической медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

Потенциометрически определяют:

- рН природных, грунтовых и сточных вод, окрашенных и мутных сред;
- рН кисломолочных продуктов, мяса, соков, напитков и других пищевых продуктов;
- Содержание ионов в анализируемой пробе, например, катионов меди, серебра, ртути, цинка, кальция, натрия, калия, аммония, свинца, галогенид-анионов (фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов), некоторых других анионов, например, нитратов или сульфидов и пр.;

В качестве анализируемых проб может быть использована как питьевая, так и грунтовая либо сточная вода, а также вода культурно-бытового назначения либо всевозможные почвенные вытяжки, различные биологические пробы, витамины, объекты окружающей среды.

Методом потенциометрического титрования определяют широкий круг веществ в водных и неводных средах, в том числе:

- восстановителей, например, соединений железа (II), марганца (II);
- органических веществ, например, анилина.

Потенциометрическое титрование используют не только для определения содержания в пробе какого-либо вещества (или иона) путем определения точки эквивалентности, но применяют также для исследования реакций в растворе, определения констант равновесия и различных характеристик исследуемого вещества. По результатам потенциометрического титрования можно вычислять константы диссоциации слабых электролитов, константы нестойкости комплексных соединений, произведения растворимости малорастворимых веществ и другие термодинамические характеристики процессов в растворе.

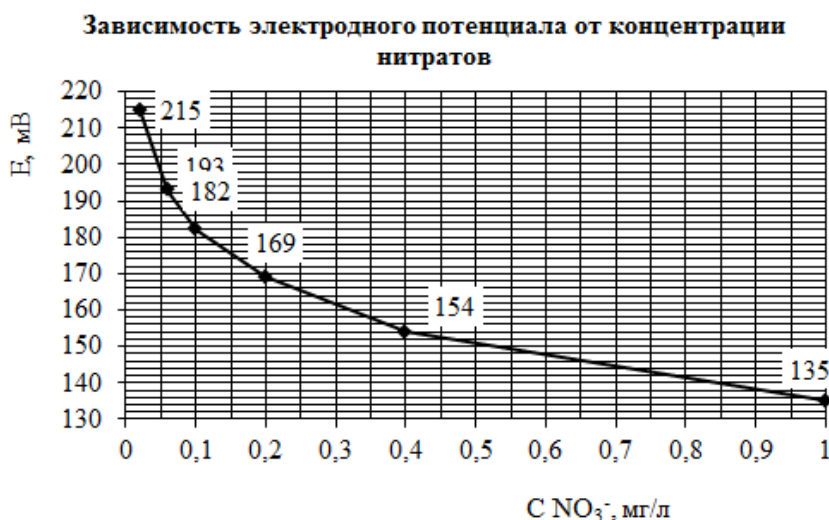
2.5.7 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Потенциометрия»

- Дать определение методу потенциометрии;
- В чем суть прямой потенциометрии и потенциометрического титрования?
- Какие величины измеряют потенциометры?
- Что такое электродный потенциал? В каких единицах он выражается?
- Что такое стандартный (нормальный) электродный потенциал? Как была получена таблица стандартных (нормальных) электродных потенциалов?
- Какие электроды использует потенциометрия?
- Рассказать технику проведения потенциометрических определений;
- Перечислить основные области применения метода потенциометрии;

- Рассчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор нитрата серебра AgNO_3 с активностью 0,429 моль/1000 г воды ²³ (см. рис. 2.32.);
- В раствор нитрата кадмия при 25°C опущен кадмиевый электрод. Вычислить потенциал электрода, если активность раствора нитрата кадмия 0,00055 моль/1000 г воды ²⁴ (см. рис. 2.32.);
- Как хранятся стеклянные и ионселективные электроды?
- По дифференциальной кривой потенциометрического титрования определить эквивалентный объем натриевой щелочи (мл), пошедший на титрование образца почвенной вытяжки для анализа на определение суммы поглощенных оснований ²⁵.



- По калибровочному графику зависимости величины электродного потенциала (мВ) от концентрации нитратов определить содержание нитрат-ионов в пробе, электродный потенциал которой равен 146 мВ ²⁶.



²³ $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,777 \text{ В}$.

²⁴ $E(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = -0,528 \text{ В}$.

²⁵ $V(\text{NaOH}) = 3,9 \text{ мл}$.

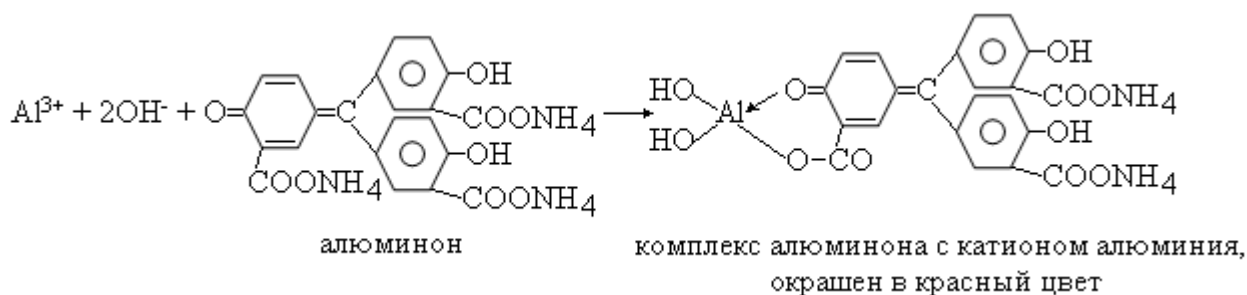
²⁶ $C(\text{NO}_3^-) = 0,65 \text{ мг/л}$.

3 ФОТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

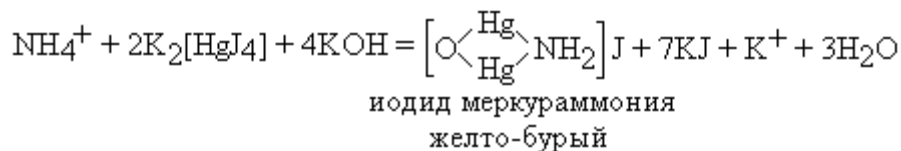
3.1 Теоретические основы фотометрии. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Фотометрия – метод анализа, позволяющий количественно определять содержание компонента в пробе на основании измерения энергетических характеристик поля излучения (от «φωτός» (греч) – цвет и «μετρέω» (греч) – измеряю).

Фотометрированию подвергаются окрашенные растворы. Если же определяемый компонент не окрашен, то его окрашивают введением реагента, дающего с неокрашенным определяемым компонентом цветное соединение. Так, например, при фотометрическом определении бесцветного иона алюминия Al^{3+} его обрабатывают алюминоном, с которым ионы алюминия дают красное окрашивание:



а бесцветные растворы иона аммония NH_4^+ окрашивают щелочным раствором тетраиодомеркурата калия (реактивом Несслера), в результате чего образуется желто-бурый иодид меркураммония (см. рис. 3.1.д):



Окрашенные соединения уже возможно определять фотометрически.

Стандартным (образцовым) раствором называют растворы с точной концентрацией, использующиеся для сравнения с анализируемым раствором или для построения калибровочного графика, по которому впоследствии находят содержание определяемого компонента в фотометрируемой пробе.

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации окрашенного вещества и от толщины слоя раствора (рис. 3.1). Эта зависимость выражается **основным законом фотометрии – законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера**.

Серии окрашенных стандартных растворов для определения некоторых ионов представлены на рисунке 3.1.

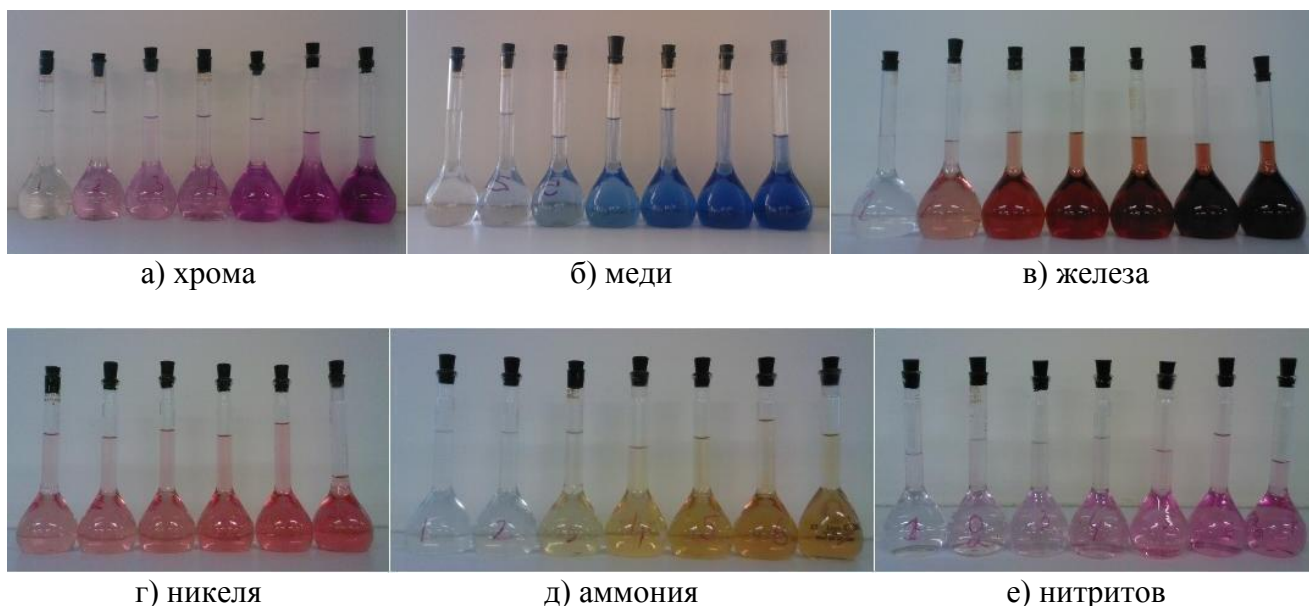


Рис. 3.1. Серии окрашенных стандартных растворов для фотометрического определения некоторых ионов.

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, то есть светопоглощение таких растворов одинаковое:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \text{ или } \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор
 I_0 – интенсивность падающего на раствор светового потока
 ε – молярный коэффициент поглощения света, постоянная величина
 C – молярная концентрация²⁷ окрашенного вещества, моль/л
 l – толщина слоя раствора, см

Если пучок лучей белого света с интенсивностью I_0 пропустить через стеклянную кювету²⁸ (см. рис. 3.2 и 3.3), наполненную окрашенным прозрачным раствором, то после прохождения кюветы интенсивность света станет равной I и будет меньше, чем I_0 ($I < I_0$). Интенсивность света ослабнет вследствие нескольких причин: из-за отражения на границах фаз «воздух – стекло», «стекло – раствор», рассеивания от неизбежно присутствующих в растворе взвешенных частиц, и, главным образом, в

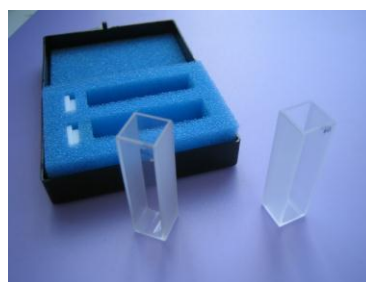


Рис. 3.2. Кюветы для фотометрического анализа.

²⁷ Молярная концентрация показывает количество молей растворенного вещества в 1 л раствора; $\left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right]$

²⁸ Кювета – сосуд прямоугольной формы, выполненный из оптического стекла и имеющий две пропускные и две матовые поверхности. Предназначен для помещения в фотометр окрашенного раствора с целью определения светопоглощения последнего (см. рис. 3.2)

результате поглощения лучистой энергии окрашенными частицами. Причем, чем больше концентрация окрашенного вещества в растворе, тем интенсивнее его окраска, тем большее количество света поглотит такой раствор. Вот почему интенсивность излучения I , прошедшего через кювету с окрашенным раствором и попадающего на сетчатку глаза человека (визуальная колориметрия) или на чувствительный прибор - фотоэлемент²⁹ (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия), будет меньше интенсивности пучка света I_0 , входящего в кювету. Степень поглощения окрашенными растворами волн падающего света различной длины неодинакова. Поглощение лучистой энергии раствором в видимой и ультрафиолетовой областях спектра селективно и зависит от свойств поглощающих молекул или ионов.

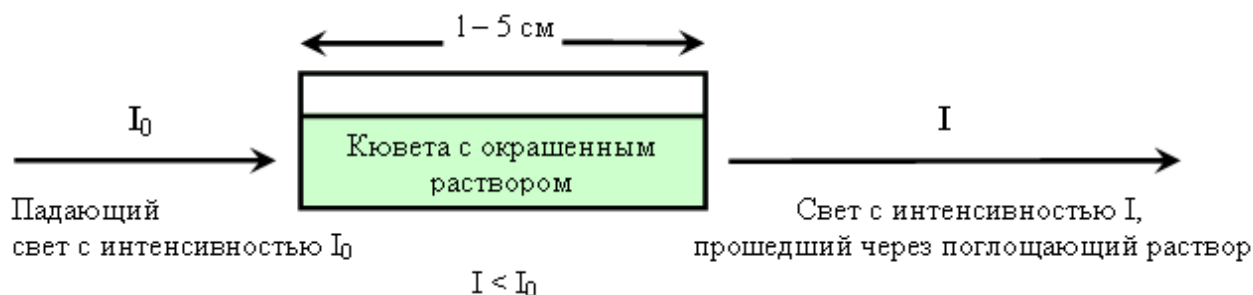


Рис. 3.3. Схема прохождения света через кювету с окрашенным раствором.

По мере увеличения концентрации окрашенного вещества (C) и толщины его слоя (l , толщины кюветы, см) интенсивность потока света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего света I_0 .

Прологарифмируем уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \quad / \quad \lg \quad (3.1)$$

$$\lg \frac{I}{I_0} = \lg(10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}) \quad (3.2)$$

Умножим левую и правую части уравнения на минус один:

$$\lg \frac{I_0}{I} = -\varepsilon \cdot C \cdot l \quad / \quad \cdot (-1) \quad (3.3)$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l = D \quad (3.4)$$

где D – *оптическая плотность (или абсорбция A)* раствора – величина, характеризующая интенсивность окраски раствора в фотометрии – прямо пропорциональна молярной концентрации окрашенного вещества C и толщине слоя раствора l :

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

Это же выражение называют также *погашением*, или *экстинкцией* раствора.

²⁹ Фотоэлемент – прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую.

Если концентрация окрашенного раствора $C = 1$ моль/л и длина кюветы (а следовательно и слоя окрашенного раствора) $l = 1$ см, то $D = \varepsilon$.

Коэффициент ε - это оптическая плотность окрашенного раствора толщиной $l = 1$ см с концентрацией 1 моль/л, называемый молярным коэффициентом светопоглощения раствора.

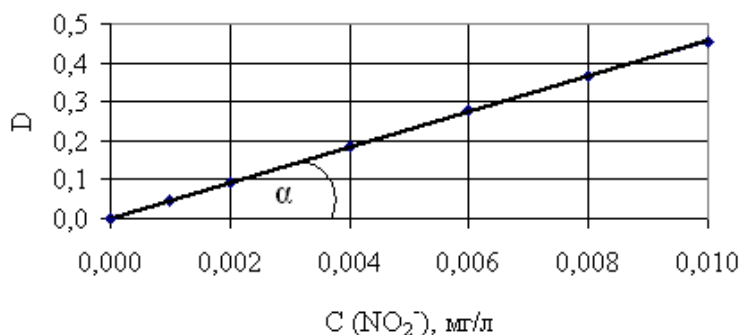


Рис. 3.4. Фотометрическое определение нитритного азота, градуировочный график.

Молярный коэффициент светопоглощения ε характеризует чувствительность фотометрической реакции и представляет собой постоянную для данного окрашенного соединения величину. Он является важнейшей его характеристикой, позволяющей судить о чувствительности метода. Так, если один и тот же ион образует окрашенные соединения с разными реагентами, используемыми в колориметрии, то наибольшей чувствительностью будет обладать тот колориметрический метод, в котором будет использован окрашенный продукт реакции с наибольшим молярным коэффициентом светопоглощения.

Значения молярного коэффициента светопоглощения ε в области максимума для различных окрашенных соединений сильно отличаются. Так, полосы поглощения некоторых гидратированных ионов никеля, меди, некоторых других ионов в видимой части спектра характеризуются низкими значениями молярного коэффициента светопоглощения ε (порядка 10). Окрашенные аминокислоты имеют значения молярного коэффициента светопоглощения ε , равные $10^2 - 10^3$. Некоторые же комплексы с органическими реактивами (дитизоном, ализарином и др.) имеют очень высокие значения молярного коэффициента светопоглощения ε , равные $10^4 - 10^5$.

Молярный коэффициент светопоглощения ε можно рассчитать эмпирически. Для этого необходимо приготовить серию стандартных растворов³⁰ с известными концентрациями вещества, фотометрировать их в порядке возрастания концентрации, то есть, измерить оптическую плотность D растворов, помещенных в кювету длиной 1 см и построить градуировочный график зависимости оптической плотности D (ось ординат) от концентрации вещества в стандартных растворах C (ось абсцисс): $D = f(C)$. Например такой, какой показан на рис. 3.4. Зависимость оптической плотности от концентрации – прямая линия, проходящая через начало координат, а молярный коэффициент светопоглощения ε определяется наклоном прямой $\operatorname{tg} \alpha$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($\operatorname{tg} \alpha$) – это и есть величина молярного коэффициента светопоглощения ε . Зная молярный коэффициент

³⁰ Стандартным раствором называют растворы с точной концентрацией, использующиеся для сравнения с анализируемым раствором или для построения калибровочного графика, по которому впоследствии находят содержание определяемого компонента в фотометрируемой пробе.

светопоглощения ε можно, определив оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией (C_x) и не строя градуировочный график, рассчитать ее из отношения:

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

Иногда вместо оптической плотности D оперируют понятием светопропускания раствора T , называемой также *прозрачностью*.

Величина, обратная оптической плотности (абсорбции, погашению, экстинкции раствора) называется *прозрачностью*.

Прозрачность (или пропускание) раствора T – это отношение интенсивности света, прошедшего через раствор, к интенсивности падающего света:

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

Прозрачность часто выражается в процентах путем умножения на 100.

Область применения закона Бугера-Ламберта-Бера ограничена и дает хорошие результаты лишь для достаточно разбавленных растворов. Невозможность широкого применения закона Бугера-Ламберта-Бера обусловлена следующими факторами:

- Влиянием колебаний температуры
- Эффектами вследствие разбавления растворов
- Наличием посторонних электролитов в растворе и их влияния

Колебаниями рН, оказывающими существенное влияние на диссоциацию, комплексообразование, гидролиз и другие процессы, происходящие в растворах.

3.2 Методы фотометрии

Основными методами фотометрии являются колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия. Колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия базируются на основном законе фотометрии – законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера³¹, но если колориметрия и фотоэлектроколориметрия основаны на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра, то спектрофотометрия использует не только видимую часть спектра, но и примыкающие к ней ультрафиолетовый и инфракрасный участки спектра (см. рис.3.5.), то есть диапазон используемых спектрофотометрией волн много шире диапазона волн, который используют колориметрия и фотоэлектроколориметрия.

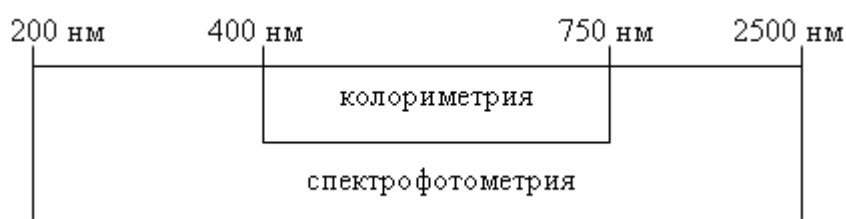


Рис. 3.5. Области спектра, используемые разными методами фотометрии.

³¹ Закон Бугера-Ламберта-Бера: Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.

3.2.1 Визуальная колориметрия

Методы анализа, позволяющие количественно определять содержание компонента в пробе на основании измерения поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра, называются *колориметрией* (от «color» (лат) – цвет и «μετρέω» (греч) – измеряю).



Рис. 3.6. Серия стандартных окрашенных растворов для фотометрии.

Из первых визуальных колориметрических методов наиболее широко использовался *метод стандартных серий*. Суть метода заключалась в приготовлении серии стандартных окрашенных растворов (см. рис. 3.6.) с возрастающей известной концентрацией определяемого компонента и визуальном сравнении интенсивности окраски задачи с окрасками растворов из стандартной серии. Содержание искомого компонента в задаче определялось

приблизительно таким же, каким было в стандартном растворе, наиболее близком по цвету к анализируемому раствору. Результат таких определений сильно зависел от визуальных особенностей аналитика, обладал невысокой точностью и являлся приблизительным. Кроме того, при выполнении данного метода часто появлялась необходимость возобновлять шкалу стандартных растворов из-за неустойчивости окраски некоторых из них. Позже перечисленные недостатки визуальной колориметрии были устранены вследствие разработки и внедрения в метод приборов – фотоэлектроколориметров.

3.2.2 Фотоэлектроколориметрия

В отличие от визуальной колориметрии, где результат анализа был невысок и в значительной степени являлся субъективным, в фотоэлектроколориметрии интенсивность окраски цветного раствора измерялась прибором фотоэлектроколориметром, и результат фотометрических определений оказывался более точным.

Фотоэлектроколориметрия – фотометрический метод анализа, количественно определяющий содержание компонента в пробе на основании измерения оптической плотности окрашенных растворов специальными приборами – ***фотоэлектроколориметрами***.

Фотоэлектроколориметр определяет интенсивность окраски цветного раствора с помощью ***фотоэлемента***.

Фотоэлемент – слой полупроводника (сульфид серебра, селен и др.) – прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую.

Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта.

Фотоэффект – это отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии.

В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямопропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера может быть заменено отношением фототоков. Фотоэлектродиметры (ФЭКи) – приборы с двумя фотоэлементами, включенными по принципу прототока, спектрофотометры – приборы с одним фотоэлементом.



- 1 - шкала микроамперметра
- 2 - ручка переключения светофильтров
- 3 - ручка перемещения кювет
- 4 - ручка включения фотоприемников
- 5 - ручки установки 100 %-го светопропускания
- 6 - крышка кюветного отделения

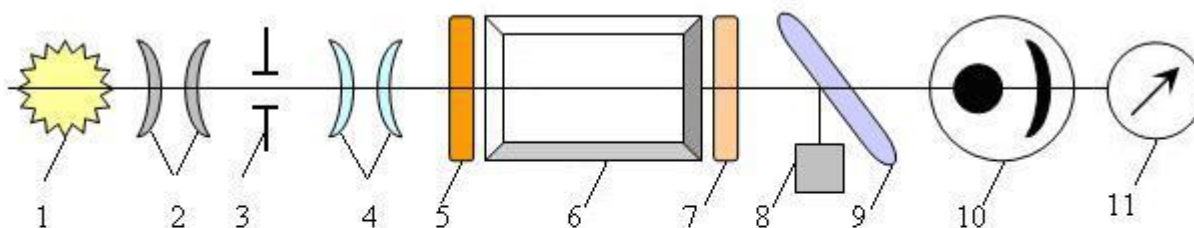
Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток, который регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром (или амперметром), отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента.

Помышленностью выпускались разные модели фотоэлектродиметров. Хорошо зарекомендовали себя фотоэлектродиметры серии КФК (рис. 3.7.) и серии ФЭК (ФЭК, ФЭКН, ФЭК-М, ФЭК-52, ФЭК-56, ФЭК-56М, ФЭК-60; рис. 3.9. и 3.10.).

Рис. 3.7. Фотоэлектродиметр КФК-2.

Устройство и принцип работы фотоэлектродиметров серии КФК

Принцип работы фотоэлектродиметров серии КФК можно пояснить на его оптической схеме, представленной на рис. 3.8. Световой поток, поступающий от источника света (1) проходит последовательно через конденсатор (2), диафрагму (3), линзы объектива (4), светофильтр (5) и затем попадает в кюветное отделение. Проходя через кювету (6) с раствором, часть светового потока поглощается окрашенным раствором, часть отражается от внешней стороны стенок кюветы и, таким образом, на выходе из кюветы интенсивность светового потока падает. Далее световой поток поступает через защитное стекло (7) на пластинку (9), направляющую его на фотоэлемент (10) при работе с длинами волн 315 – 540 нм или на фотодиод (8) при работе с длинами волн 590 – 980 нм. Изменение интенсивности светового потока вызывает пропорциональное изменение силы тока, которое регистрируется гальванометром (или микроамперметром).



- 1 - источник света
- 2 - конденсатор
- 3 - диафрагма
- 4 - линзы объектива
- 5 - светофильтр
- 6 - кювета
- 7 - защитное стекло
- 8 - фотодиод
- 9 - пластинка, делящая световой поток на два
- 10 - фотоэлемент
- 11 - гальванометр

Рис. 3.8. Оптическая схема фотоэлектродиметра КФК-2.

Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметров серии ФЭК

Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56 представлен на рисунке 3.9., а принцип работы фотоэлектроколориметров серии ФЭК – на рисунке его оптической схемы 3.10. Потоки излучения, идущие от одного и того же источника света (1), отражаясь от зеркал (2), проходят через светофильтры (3), кюветы с окрашенными растворами (4), диафрагмы (5) и попадают на фотоэлементы (6). Диафрагмы (5) соединены с барабанами, которые калиброваны в значениях оптической плотности или пропускания. Поворотом барабанов можно сужать или расширять щели диафрагм.



<http://www.medehtehinfo.ru/>

Рис. 3.9. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

Фотоэлементы соединены с гальванометром (6) и между собой по дифференциальной схеме, которая обеспечивает нулевое положение гальванометра при равенстве интенсивности фотопотоков. Одна из диафрагм служит для установки нулевого отсчета ($D=0$, или 100% пропускания), другая – для отсчета оптической плотности или пропускания исследуемого раствора. Сначала вводят в оба потока кюветы с нулевыми растворами. Нулевые растворы – это растворы, не содержащие определяемого компонента, но содержащие все остальные, проявляющие его, компоненты. Меняя ширину щели диафрагмы нулевого отсчета, устанавливают нулевое показание гальванометра (7). Затем вводят в поток лучей, проходящих через измерительную диафрагму, кювету с исследуемым раствором и с помощью этой диафрагмы снова выводят прибор - индикатор на нулевое показание. Отсчет по барабану измерительной диафрагмы показывает оптическую плотность (или процент пропускания) исследуемого раствора.

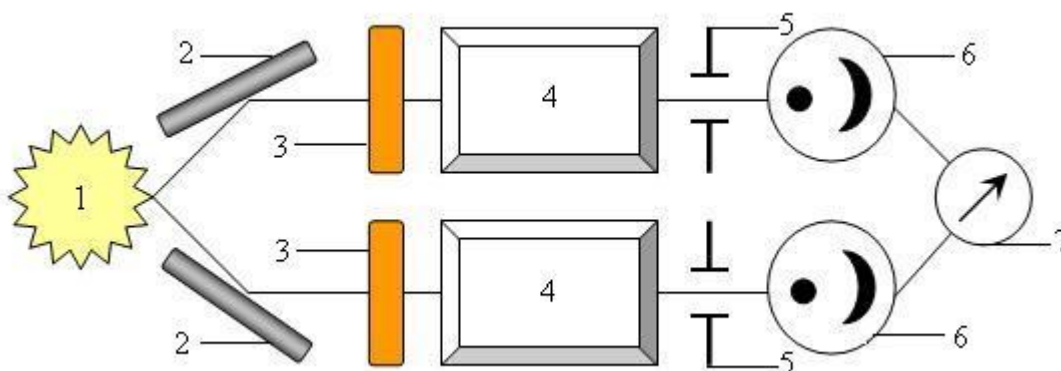


Рис. 3.10. Оптическая схема фотоэлектроколориметров серии ФЭК (ФЭК-М, ФЭК-Н-57, ФЭК-56):

- | | | |
|--------------------|---------------|------------------|
| 1) Источник света; | 4) Кюветы; | 6) Фотоэлементы; |
| 2) Зеркала; | 5) Диафрагмы; | 7) Гальванометр. |
| 3) Светофильтры; | | |

Работа всех фотоэлектроколориметров всех систем основана на принципе уравнивания двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором,

другой – через кювету с чистым растворителем. Конструкция фотоэлектроколориметров предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи диафрагмы. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра устанавливаются на нуле. При затемнении одного фотоэлемента кюветой с окрашенным раствором стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации раствора. Нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается путем затемнения второго фотоэлемента диафрагмой, устройство которых позволяет изменять диаметр отверстий, через которые проходит свет. Диафрагма, расположенная в правом пучке света фотоэлектроколориметра, при вращении связанного с ней барабана, меняет свою площадь и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма, расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным.

Строение света. Выбор длины волны света для фотометрического анализа

Свет не является монохроматическим (см. рис. 3.11.), он состоит из лучей очень широкой области спектра, от супер-коротких космических лучей, через видимую часть спектра к ультра-длинным радиоволнам, то есть лучей разной длины волны. Свет, проходящий через раствор, также не монохроматичен. Окрашенный раствор поглощает свет избирательно, поэтому фотометрирование окрашенных растворов необходимо проводить, пропуская через раствор свет определенной длины волны, такой, при которой светопоглощение происходит наиболее полно. Таблица 3.1. показывает, какой длины волны свет необходимо выбрать при фотометрировании растворов определенной окраски.



Рис. 3.11. Спектр света.

Окраска раствора	Длина волны света, нм
Зеленая	380-425
Желто-зеленая	425-470
Желтая	470-475
Оранжевая	475-480
Красная	480-495
Пурпурная	495-535
Синяя	535-580
Зелено-синяя	580-585
Сине-зеленая	585-770

Таблица 3.1. Выбор света определенной длины волны для фотометрирования растворов различной окраски.

Правильный выбор нужной длины волны (см. таблицу 3.1.) очень важен для результатов фотометрического анализа. Так, неодинаковость поглощения света различно окрашенными растворами учитывается и при проведении фотоэлектроколориметрического анализа, где очень важен правильный подбор соответствующего светофильтра.

Подбор светофильтра для фотометрического анализа

Светофильтр – окрашенная пленочная или стеклянная пластинка, пропускающая лучи только определенной области спектра.

Все фотоэлектроколориметры снабжены светофильтрами, так как окрашенный раствор видимые лучи поглощает избирательно и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения. Учитывая это, при фотоколориметрировании стараются выбрать узкую часть спектра. Достичь этого и помогает использование окрашенных светофильтров – светофильтры пропускают лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором.

Светофильтры подбирают, руководствуясь таблицей 3.2.

Таблица 3.2.

Выбор светофильтра для фотоэлектроколориметрирования растворов различной окраски.

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
Синяя	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр (а также длину кюветы) подбирают опытным путем.

Пример. Подбор светофильтра для фотоэлектроколориметрического определения железа.

Светофильтр, λ , нм	Оптическая плотность, D
1. 315	0,124
2. 364	0,079
3. 400	0,267
4. 440	0,375
5. 490	0,410
6. 540	0,230
7. 590	0,090
8. 670	0,015
9. 750	0,070

В 10-ти мерных колбах на 50 мл была приготовлена серия стандартных растворов железа ($\text{Fe}^{3+}/50$ мл) следующих концентраций: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0. Подбор светофильтра проводился по стандартному раствору с максимальной концентрацией железа (5,0 мг $\text{Fe}^{3+}/50$ мл). Данный раствор наливался в кювету длиной 1 см и помещался в кюветное отделение фотоэлектроколориметра. Затем, при смене светофильтров, определялись фотоэлектроколориметром значения оптической плотности раствора при разных светофильтрах. Полученные результаты были занесены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3. Значения оптических плотностей раствора с содержанием железа 5,0 мг $\text{Fe}^{3+}/50$ мл при фотоэлектроколориметрировании с разными светофильтрами.

Максимальное светопоглощение раствор показал со светофильтром с длиной волны 490 нм – это синевато-зеленый светофильтр. Именно этот светофильтр и необходим для определения железа фотоэлектроколориметрическим методом.

Подбор кюветы для фотометрического анализа

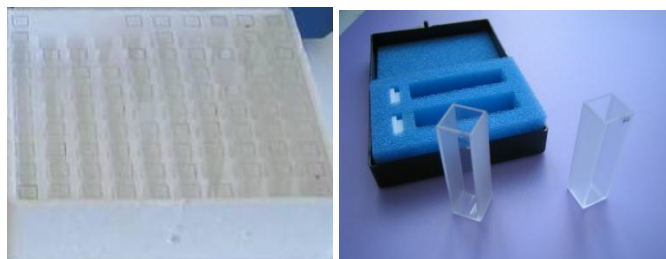


Рис. 3.12. Кюветы для фотометрии.

Кроме выбора светофильтра необходим, также, выбор концентраций фотометрируемых растворов и длины кюветы. Кюветы (рис. 3.12.) могут быть выполнены из органического пластика или специального оптического стекла и иметь все четыре прозрачные пропускные стенки, либо только две пропускные, а две матовые. Если кювета не имеет матовых стенок, то брать и переносить ее можно, удерживая только

за ребра, так как при удерживании кюветы пальцами за пропускную стенку на последней остаются дактилоскопические следы пальцев удерживающего кювету, вследствие чего светопоглощение такой кюветы будет завышено. Кювету с матовыми стенками можно удерживать и переносить только за матовые стенки, оставляя пропускные нематовые стенки кюветы абсолютно чистыми. Концентрация же фотометрируемого раствора должна быть такой, чтобы его оптическая плотность находилась в пределах приблизительно от 0,2 до 0,5. При указанных значениях оптической плотности относительная ошибка определения концентрации на всех типах приборов будет минимальной. Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы прибора и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на приборе необходимо путем соответствующего выбора кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности раствора. Предварительный выбор кювет проводят визуально, сообразно интенсивности окраски раствора: если раствор окрашен интенсивно (темный), следует пользоваться кюветой с малой рабочей длиной (1 – 3 см), в случае же слабо окрашенных растворов – с большей рабочей длиной (3 – 5 см). При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности лежит в интервале 0,3 – 0,5 – данную кювету выбирают для работы.

3.2.3 Спектрофотометрия

Самые высокие результаты фотометрических определений показывает спектрофотометрия, вот почему в последнее время спектрофотометрический метод анализа практически полностью вытеснил не только колориметрической, но и фотоэлектроколориметрический методы анализа.

Спектрофотометрия (абсорбционная) – физико-химический метод исследования вещества, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200 – 400 нм), видимой (400 – 760 нм) и инфракрасной (> 760 нм) областях спектра (от «spectrum» (лат) – видение, призраки и «метрео» (греч) – измеряю).

Аппаратура для проведения спектрофотометрического анализа

К автоматизированным приборам для проведения спектрофотометрических измерений относятся *спектрофотометры* (рис. 3.13.).

Спектрофотометры – приборы, измеряющие оптическую плотность окрашенных сред в интервале длины световой волны от 186 до 2500 нм.



Портативный фотометр
Serial 666 225



Спектрофотометр SECOMAM



Спектрофотометр Helios
Omega

Рис. 3.13. Модели спектрофотометров.

В отличие от приборов, применяемых в фотометрии ранее, в которых сравнение интенсивности окраски растворов производилось визуально, в спектрофотометрах, так же как и в фотоэлектроколориметрах, основным элементом измерительной схемы является *фотоэлемент*³².

Фотоэлементы позволяют проводить измерения не только в видимой, но и в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра.

Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта³³. В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямо пропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера может быть заменено отношением фототоков.

Спектрофотометры разделяют исследуемое излучение на составляющие компоненты (монохроматические лучи) и измеряют их с точностью 0,1 – 0,5 %. При фотометрических

³² *Фотоэлемент* – прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую.

³³ *Фотоэффект* – это отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии.

определениях оптическую плотность окрашенных сред измеряют при длине волны, отвечающей максимальному поглощению.

Увеличение чувствительности и точности фотоэлектродиметрических определений достигается применением светофильтров, пропускающих излучение лишь в определенном интервале длин волн и позволяющих выделять из всего спектра только те лучи, которые отвечают максимуму поглощения исследуемого вещества. Точность такого определения тем выше, чем более узкую полосу спектра удается выделить светофильтром.

Спектрофотометры дают наиболее точные результаты, так как позволяют измерять интенсивность монохроматических лучей. Степень монохроматизации излучений относится к числу важнейших характеристик спектрофотометров – приборов, применяемых для измерения оптической плотности.

Спектрофотометры различаются, также, по характеру источника света, качеству оптики и приемников света (фотоэлементов). Источниками света могут служить вольфрамовые лампы накаливания (350 – 3500 нм), ртутно-кварцевые (315 – 630 нм), водородные лампы (220 – 350 нм) и другие. Оптические детали приборов, применяемых для измерений в видимой и ближней инфракрасной области, обычно выполнены из стекла. Для измерений в ультрафиолетовой области применяют кварцевую оптику. В качестве приемников нашли применение два типа фотоэлементов: элементы с запирающим слоем (например, селеновый фотоэлемент) и элементы с внешним фотоэффектом (вакуумные и газонаполненные баллоны). Первые нашли применение при измерениях в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, вторые – в инфракрасной области.

Промышленностью выпускаются как портативные, так и стационарные спектрофотометры (рис. 3.13.).

Устройство и принцип работы спектрофотометра

Все спектрофотометры содержат следующие элементы:

- Источник света
- Оптические элементы, такие, как сфера, зеркала, линзы, световоды
- Устройство разложения отраженного от образца света в спектр
- Фотоэлектрический приемник
- Детектор
- Дисплей показания оптической плотности (пропускания)

Эти элементы объединены оптической схемой прибора, определяющей характер прохождения света от источника до приемника.

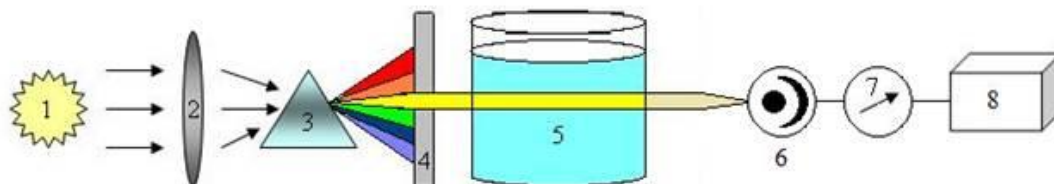


Рис. 3.14. Оптическая схема спектрофотометра.

- | | |
|---------------------------|--|
| 1) Источник света; | 5) Кювета с окрашенным раствором; |
| 2) Линза; | 6) Фотоэлемент; |
| 3) Монохроматор; | 7) Детектор; |
| 4) Дифракционная решетка; | 8) Дисплей показания оптической плотности. |

Световой пучок от источника света (1) проходит через линзу (2), попадает в монохроматор (3) через входящую щель и разлагается дифракционной решеткой (4) в спектр.

Монохроматор – оптический прибор, разлагающий свет на компоненты при помощи дифракционных призм или решеток, пропускающих лишь узкий пучок света и позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Путем поворота призмы или перемещением щели достигается последовательное пропускание монохроматических лучей по всей ширине спектра. Фокусирующими элементами служат зеркала, так как невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, вводится исследуемый образец. Излучение, прошедшее через кювету с образцом (5), попадает на фотоэлемент (6). Электрические сигналы, принимаемые фотоэлементом, пропорциональны потокам излучения, прошедшим через окрашенный образец, и фиксируются детектором (7). Значение измеренной величины (оптическая плотность, пропускание) высвечивается на цифровом фотометрическом табло (8).

Для измерения оптической плотности (или пропускания) растворов используют кюветы (см. рис. 3.12.) с разной толщиной слоя окрашенного раствора. При определении оптической плотности окрашенного раствора кювета устанавливается в кюветную камеру спектрофотометра. При выборе кюветы для спектрофотометрического анализа руководствуются правилом: чем ниже концентрация определяемого компонента (и, следовательно, менее интенсивна окраска его раствора), тем большей пропускной длины выбирается кювета. Промышленность выпускает стандартные кюветы длиной толщины слоя 5, 10, 20, и 50 мм (см. рис. 3.12.). Спектрофотометры разных типов позволяют измерять спектральные характеристики (оптическую плотность или пропускание) в различных диапазонах волн. Так, например, спектрофотометры типа СФ-10 и СФ-14 позволяют измерять спектральные характеристики в диапазоне длин волн $400 \div 750$ нм. Спектрофотометр СФ-8 имеет диапазон длин волн $210 \div 2500$ нм. С помощью спектрофотометра типа СФ-9 могут быть записаны спектры жидких и твердых веществ при комнатной температуре в интервале длин волн $186 \div 2500$ нм. Спектральный же диапазон спектрофотометра Helios Omega – $190 \div 1100$ нм. Таким образом, спектрофотометрические определения дают возможность проводить измерения оптических показателей исследуемого образца не только в видимой, но и в близлежащих ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Суть спектрофотометрических определений

При спектрофотометрических определениях существенное значение имеют:

- правильно выбранные условия выполнения химических реакций по переводению компонента в окрашенное соединение
- знание оптических свойств окрашенных растворов
- умение правильно выбрать способ измерения интенсивности окраски
- умение правильно выбрать нужную длину волны
- умение правильно выбрать нужную кювету

Готовят серию стандартных растворов (обычно 5 – 8 растворов) с известным содержанием определяемого компонента, переводят их в окрашенное соединение действием соответствующих реагентов-проявителей. При помощи спектрофотометра определяются оптические плотности (пропускание) всех стандартных растворов в порядке увеличения их концентраций. Строится градуировочный график зависимости оптической плотности

(пропускания, ось ординат) от концентрации определяемого компонента (ось абсцисс) – эта зависимость линейна. Спектрофотометрируется проба с неизвестным содержанием определяемого компонента. По градуировочному графику определяется содержание определяемого компонента в анализируемой пробе.

Концентрация хрома, мг/л	Оптическая плотность
0,04	0,025
0,08	0,051
1,00	0,066
2,00	0,137
3,00	0,203
5,00	0,336
проба	0,190

Таблица 3.4. содержания хрома в растворе (рис.3.15.).

Пример: Для спектрофотометрического определения хрома были приготовлены 6 стандартных растворов с содержанием хрома 0.04, 0.08, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00 мг/л соответственно. При помощи спектрофотометра были определены их оптические плотности, результаты которых были внесены в таблицу 3.4. Затем была определена оптическая плотность анализируемой пробы, значение которой также было занесено в таблицу 3.4. По полученным результатам был построен градуировочный график зависимости оптических плотностей от концентрации хрома в растворе.

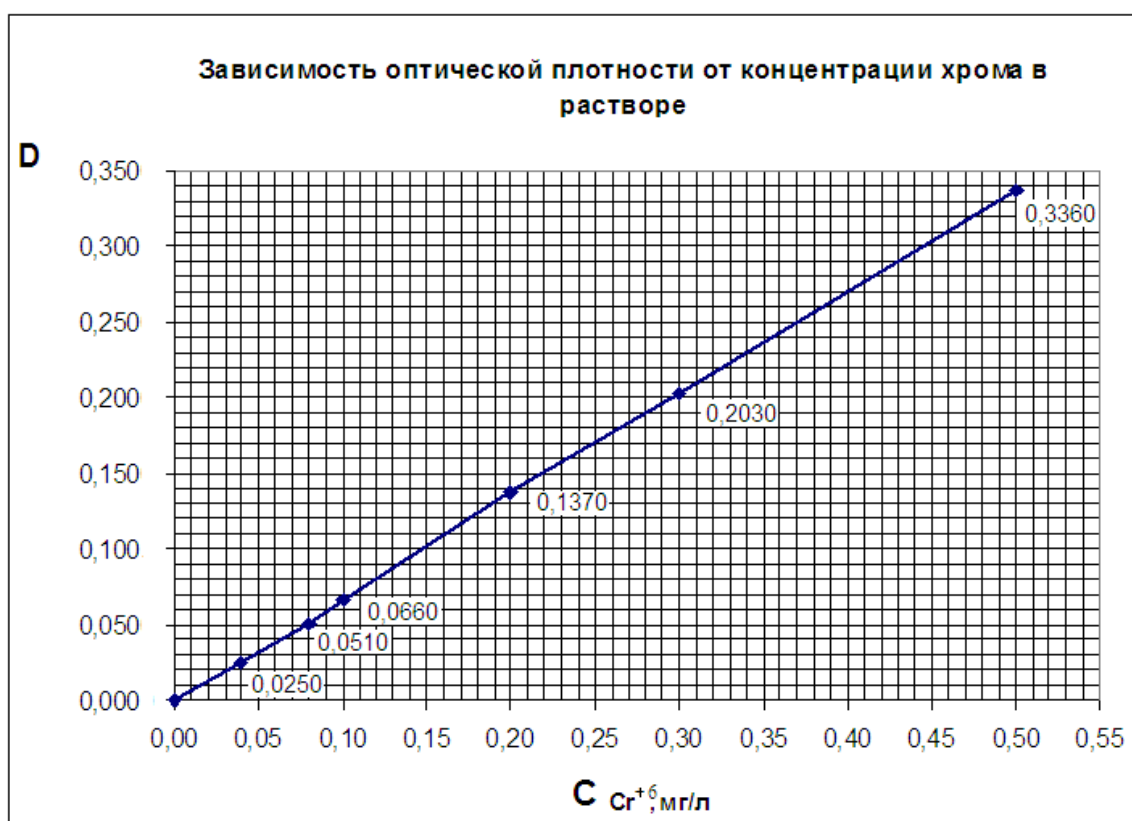


Рис. 3.15. Зависимость оптической плотности от концентрации хрома в растворе.

По градуировочному графику и определенной оптической плотности анализируемой пробы определено содержание хрома в пробе (рис. 3.16.).

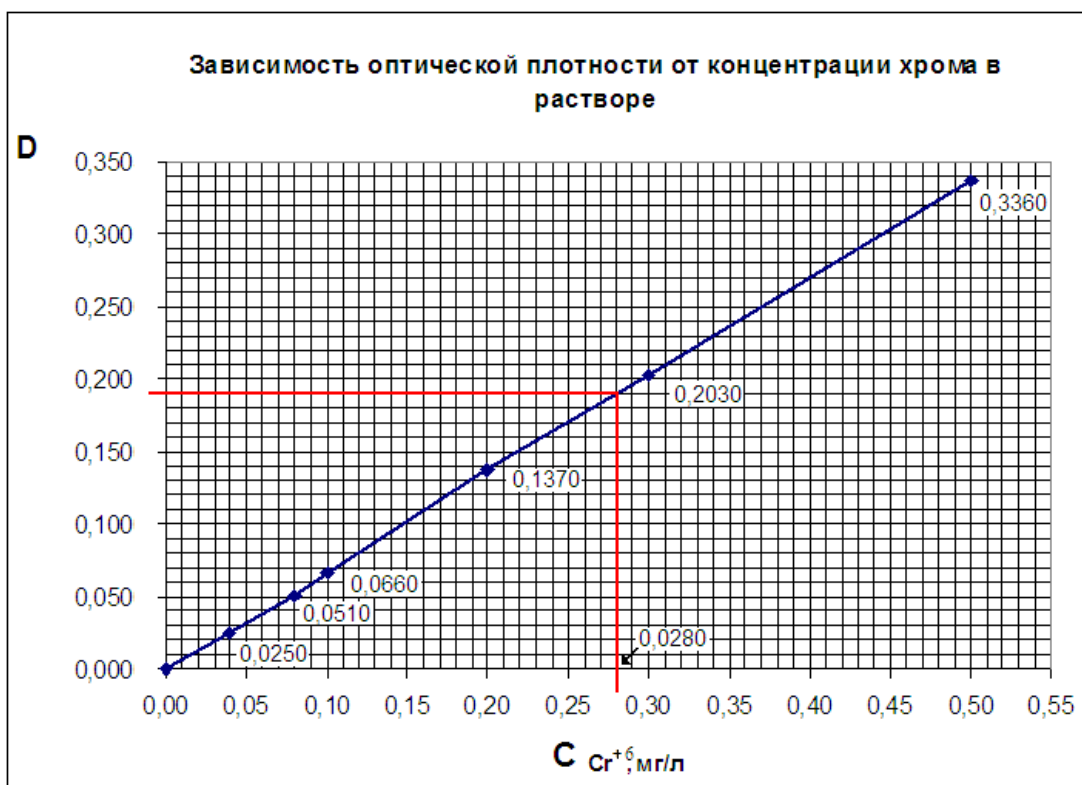


Рис. 3.16. Определение концентрации хрома по градуировочному графику.

Применение фотометрии

Фотометрический метод анализа на сегодняшний день является одним из наиболее распространенных инструментальных методов. Плюсами фотометрии являются его высокая точность, возможность работать с малыми количествами веществ и относительно небольшое время, затрачиваемое на анализ.

Область применения фотометрического анализа очень широка и включает в себя анализы, проводимые в промышленных, учебных, научно-исследовательских, фармацевтических, химико-технологических, экологических, клинико-диагностических медицинских, биохимических и других лабораториях.

Фармакология – определение подлинности и состава готовых лекарственных препаратов и сырья для их изготовления:

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| • Экстракт элеутерококка | • Анестезин |
| • Лейкопластырь бактерицидный | • Глюконат кальция |
| • Сульфадиметоксин | • Дибазол |
| • Фурацилин | • Альфаглюкомин |
| • Ацетилсалициловая кислота (аспирин) | • Амфотерицин В |
| • Рибоксин | • Витамин В12 |

Клинические анализы: Определение в крови и желчи иода, билирубина, холестерина, гемоглобина в крови.

Экология – определение показателей качества атмосферного воздуха:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| • Диоксид азота NO_2 | • Карбоновые кислоты R-COOH |
| • Монооксид азота NO | • Марганец Mn |
| • Диоксид серы SO_2 | • Метанол CH_3-OH |

- Свинец и его соединения Pb
- Сероводород H₂S
- Серная кислота H₂SO₄
- Сульфаты SO₄²⁻
- Сумма азотной кислоты и нитратов HNO₃ + NO₃⁻
- Фенол C₆H₅-OH
- Фосфорный ангидрид P₂O₅
- Формальдегид CH₂O
- Фосфаты PO₄³⁻
- Фосфорная кислота H₃PO₄
- Фтористый водород HF
- Хлор Cl₂
- Хлористый водород HCl
- Хром (VI) Cr⁶⁺
- Цианиды CN⁻

Охрана здоровья – определение показателей качества воздуха рабочей зоны:

- Едкие щелочи
- Серная кислота H₂SO₄
- Диоксид серы SO₂
- Диоксид азота NO₂
- Диоксид кремния SiO₂
- Формальдегид CH₂O
- Свинец и его соединения Pb
- Хлористый водород HCl
- Фтористый водород HF
- Цианистый водород HCN
- Озон O₃
- Стирол C₆H₅-CH=CH₂
- Оксид хрома (VI) CrO₃
- Оксид хрома (III) Cr₂O₃
- Аммиак NH₃
- Молибден Mo
- Аэрозоль масла
- Титан Ti
- Марганец Mn
- Оксид железа (III) Fe₂O₃
- Сероводород H₂S
- Сероуглерод CS₂
- Анионный поверхностно-активные вещества
- Уксусная кислота CH₃-COOH
- Сумма одноосновных карбоновых кислот R-COOH
- Алюминий и его соединения Al
- Ванадий и его соединения V
- Вольфрам и его соединения W
- Кобальт и его соединения Co
- Медь и ее соединения Cu
- Водорастворимые соединения никеля Ni
- Цинк и его соединения Zn
- Пары ртути Hg
- Метанол CH₃-OH
- Хлор Cl₂

Определение показателей качества промышленных выбросов:

- Аммиак NH₃
- Аэрозоль масла
- Оксиды азота NO_x
- Диоксид серы SO₂
- Фенол C₆H₅-OH
- Фтористый водород HF
- Акролеин H₂C=CH-CHO
- Едкие щелочи
- Серная кислота H₂SO₄
- Формальдегид CH₂O
- Твердые фториды F⁻

Контроль качества питьевой воды:

- Металлы: алюминий Al, марганец Mn, медь Cu, молибден Mo, никель Ni, цинк Zn, свинец Pb, серебро Ag
- Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ)
- Мышьяк As
- Нитраты NO₃⁻
- Цветность
- Мутность
- Полиакриламид
- Полифосфат
- Фенолы
- Флокулянты

Определение показателей качества природных, очищенных сточных и сточных вод:

- Металлы: алюминий Al, железо Fe, кадмий Cd, кобальт Co, висмут Bi, марганец Mn, медь Cu, молибден Mo, натрий Na, калий K, никель Ni, олово Sn, свинец Pb, хром Cr, цинк Zn
- Неметаллы: мышьяк As, кремний Si
- Азот общий и органический, аммонийная, нитритная и нитратная формы азота, аммиак
- Бораты
- Катионные и анионные поверхностно-активные вещества (ПАВы)
- Ксантогенаты
- Летучие фенолы
- Метанол CH₃-ОН
- Фосфор общий, органический, фосфаты
- Сероводород H₂S и сульфиды S²⁻
- Формальдегид CH₂O
- Химическое потребление кислорода (ХПК)
- Цветность
- Цианиды CN⁻

Контроль содержания химических веществ в почве:

Алюминий Al, марганец Mn, магний Mg, нитраты NO₃⁻, аммоний NH₄⁺, фосфор P, органические вещества C_xH_y.

Контроль качества продуктов питания:

Методом фотометрии определяется качество мяса, мяса птицы, колбасы, масла, консервов, фруктов, овощей, продуктов переработки плодов и овощей, кетчупа, горчицы, майонезов, соусов, безалкогольных напитков, соков, пива, спиртов, ликероводочных изделий, вина, коньяков, и коньячных спиртов, кофепродуктов, кондитерских изделий, желатина и других продуктов питания. Например, в них определяют:

- нитриты натрия в колбасных изделиях, в плодоовощной продукции
- остаточную активность кислой фосфатазы в колбасных изделиях
- общий фосфор в мясе и мясных продуктах
- сорбиновую кислоту в продуктах переработки плодов и овощей
- бензойную кислоту в продуктах переработки плодов и овощей
- массовую долю кофеина в кофе и кофепродуктах
- в пищевых продуктах и сырье железо, мышьяк, олово
- цветность пива
- высшие спирты в коньячных спиртах

Возможность проведения экспресс-метода определения содержания сорбиновой и бензойной кислот при их совместном присутствии по ультрафиолетовым спектрам позволяет ускорить время анализа и упростить пробоподготовку.

В данном разделе приведен довольно внушительный, но все же неполный список областей, в которых применяется спектрофотометрия. На самом же деле он гораздо более широкий.

3.2.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Фотометрия и спектрофотометрия»

- Сформулируйте основной закон светопоглощения;
- Какую величину измеряет спектрофотометр?
- Что такое «молярный коэффициент светопоглощения»? Что он характеризует?
- Как правильно подобрать кювету для фотометрических определений?
- Перечислите основные методы фотометрии. Что у них общего и чем они различаются?
- В чем заключается суть спектрофотометрических определений?
- От каких факторов зависит оптическая плотность растворов?
- Как правильно подобрать длину волны света для фотометрических определений?
- В чем измеряется длина волны света?
- Какие правила следует соблюдать при пользовании фотометрическими кюветами?
- Как называется величина, обратная оптической плотности?
- Перечислите важнейшие детали спектрофотометра;
- Что такое «монохроматор»? Каковы его функции?
- Перечислите области применения фотометрического анализа;
- Используя градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации нитритов в растворе (см. рис. 3.4.) определить содержание нитритов (мг/л) в пробе с оптической плотностью 0,1³⁴.

³⁴ Ответ: 0,002 NO₂⁻ мг/л.

4 ХРОМАТОГРАФИЯ

С необходимостью разделения смеси веществ на составляющие ее компоненты приходится сталкиваться как химику-синтетику, химику-аналитику, так и технологу, геологу, физику, биологу и многим другим специалистам. Особое значение разделение смесей веществ имеет в последние десятилетия в связи с проблемой получения сверхчистых веществ. Хроматографические методы анализа помогают облегчить работу во многих областях науки и существенно повысить качество проводимых анализов.

В последнее время хроматография широко используется и как метод научного исследования, например, для изучения свойств сложных смесей веществ, в частности растворов.

Хроматография (от греч. **chroma**, родительный падеж **chromatos** — цвет, краска) - физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают чистым, однородным (без примесей).

Метод впервые был применен для разделения окрашенных растительных пигментов — хлорфиллинов русским ученым М.С. Цветом (рис. 4.1.).



Рис. 4.1. Михаил Семенович Цвет (1872-1919)

В 1902-1903 годах после серии предварительных экспериментов М.С. Цвет достиг разделения сложной смеси растительных пигментов при пропускании вытяжки из листьев растений через стеклянную колонку, заполненную порошком карбоната кальция.

Суть эксперимента заключалась в том, что в стеклянную трубку с сорбентом М.С. Цвет вносил некоторое количество петролейно-эфирной или спиртовой вытяжки красящих пигментов зеленых листьев. Верхняя часть сорбента, находящегося в стеклянной колонке, приобретала интенсивно зеленый цвет. Затем через колонку М.С. Цвет пропускал подвижную фазу — бензол. Растворяясь в ней, компоненты исследуемой смеси экстрагировались и продвигались по колонке, сорбируясь новыми порциями сорбента. Вещества различной химической природы перемещались по слою сорбента с разными скоростями. Они

также по-разному распределялись между подвижной и неподвижной фазами. Первоначально зелёное кольцо стало опускаться и разделяться на слои в итоге образовалось 6 разноцветных слоёв (рис. 4.2.). М.С. Цвет отмечал: «Если петролейно-эфирный раствор хлорофилла профильтровать через столбик адсорбента, то пигменты по расположению их в адсорбционном ряду отличаются отдельными окрашенными зонами...» Получаемый таким образом препарат он называл хроматограммой, а предлагаемую методику — хроматографической.

Принципиальным **отличием хроматографических методов** от других физико-химических методов анализа является **возможность разделения близких по свойствам веществ**. После разделения **компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать** (установить природу) и **количественно определять** (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря своим достоинствам: **эффективности, простоте эксперимента, селективности, скорости, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами**. Отличительная особенность хроматографических методов — их

универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций.

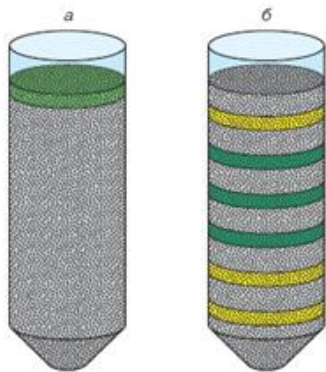


Рис. 4.2. Опыт М.С. Цвета: а – до пропускания подвижной фазы через хроматографическую колонку; б – после пропускания подвижной фазы

Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить **качественный** и **количественный анализ** исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматографические методы разделения веществ основаны на сорбционных процессах. Под **сорбцией** понимают **поглощение газов, паров или растворенных веществ сорбентами** – твердыми или жидкими поглотителями. **Сорбция** – общее понятие, которое **включает** в себя **адсорбцию** (поглощение на поверхности фазы) и **абсорбцию** (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что **разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью благодаря их различной сорбционной способности.** В процессе хроматографирования **много раз повторяются процессы сорбции и десорбции** компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

Таким образом, **хроматография – это динамический сорбционный способ разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая – неподвижна, и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.**

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения (K_p), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

$$K_p = \frac{c_1}{c_2}$$

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, рН, концентрации, ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

4.1 Классификация хроматографических методов

В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающего распределение компонентов между подвижной (элюентом) и неподвижной фазой, различают следующие основные виды хроматографии — адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (молекулярно-ситовую) и осадочную.

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбционной способности разделяемых веществ адсорбентом (твёрдое тело с развитой поверхностью); **распределительная хроматография** – на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесённая на твёрдый макropористый носитель) и элюенте; **ионообменная хроматография** – на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси; **эксклюзионная (молекулярно-ситовая) хроматография** – на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). **Осадочная хроматография** основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твёрдой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают:

- газовую хроматографию ГХ (GC)
- жидкостную хроматографию ВЭЖХ (HPLC).

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для газов разделения, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, промышленных продуктах; определения состава продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, выхлопных газов, лекарственных препаратов, а также в криминалистике и т.д.

Жидкостная хроматография ВЭЖХ (HPLC) используется для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров, лекарственных препаратов, детергентов, белков, гормонов и других биологически важных соединений. Использование высокочувствительных детекторов позволяет работать с очень малыми количествами веществ (10^{-11} – 10^{-9} г), что исключительно важно в биологических исследованиях.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография ГХ (GC) бывает **газо-адсорбционной** (неподвижная фаза - твёрдый адсорбент) и **газожидкостной** (неподвижная фаза - жидкость), а **жидкостная хроматография** - **жидкостно-адсорбционной** (или твёрдо - жидкостной) и **жидкостно-жидкостной**.

Различают **колоночную** и **плоскостную хроматографию**. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки - колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления.

Разновидность колоночной хроматографии — **капиллярная**, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. **Плоскостная (планарная) хроматография** подразделяется на **тонкослойную** и **бумажную хроматографию**. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинку. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых **хроматографами**, в большинстве из которых реализуется **проявительный** вариант хроматографии. Хроматографы используют для анализа и для препаративного разделения смесей веществ. При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство — **детектор**, регистрирующее их концентрации во времени. Полученную в результате этого выходную кривую называют **хроматограммой**. Для качественного хроматографического анализа определяют **время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента** из колонки при данной температуре и при использовании определённого элюента. Для количественного анализа определяют высоты

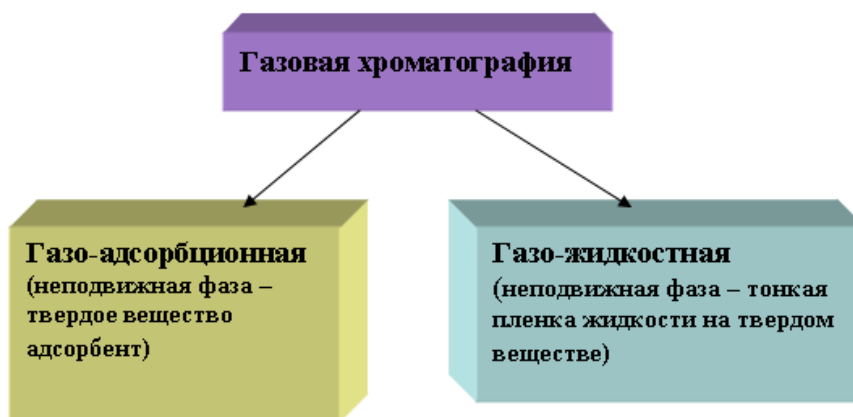
или площади хроматографических пиков с учётом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Хроматографию широко применяют в лабораториях и в промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

В некоторых случаях для идентификации веществ используют хроматографию в сочетании с другими физико-химическими и физическими методами, например, с масс-спектрометрией, ИК-спектроскопией, УФ-спектроскопией. Для расшифровки хроматограмм и выбора условий опыта применяют ЭВМ.

4.2 Газовая хроматография

Газовая хроматография - хроматографический метод анализа, в котором в качестве подвижной фазы применяется газ или пар. Один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Отличительные черты — быстрота, высокая точность, чувствительность, автоматизация.



В газо-адсорбционной хроматографии распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом **адсорбции**. В качестве **адсорбентов** используют: активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия, пористые полимеры, макропористые силикагели.

Наиболее широко метод **газо-адсорбционной хроматографии** применяют для: анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 на глинистых адсорбентах, разделения гидридов металлов (Ge , As , Sn , Sb) на сорбентах – **порапаках**.

В **газо-жидкостной хроматографии** механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Правильный выбор неподвижной жидкой фазы обеспечивает селективность колонки. Фаза должна быть: хорошим растворителем для компонентов смеси, нелетучей, химически инертной, обладать небольшой вязкостью. При нанесении на носитель фаза должна образовывать равномерную пленку, прочно связанную с носителем. Различают **жидкие фазы** трех типов: **неполярные, умеренно полярные** и **полярные**.

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

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

4.2.1 Теоретические основы газовой хроматографии

Разделение в хроматографии основано на различной сорбционной способности анализируемых соединений. Различие в сорбционной способности в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество – сорбент. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке. Чем сильнее сорбция соединения, тем дольше оно будет удерживаться в колонке.

Параметры удерживания характеризуют сорбционную способность анализируемых соединений (рис.4.3.)

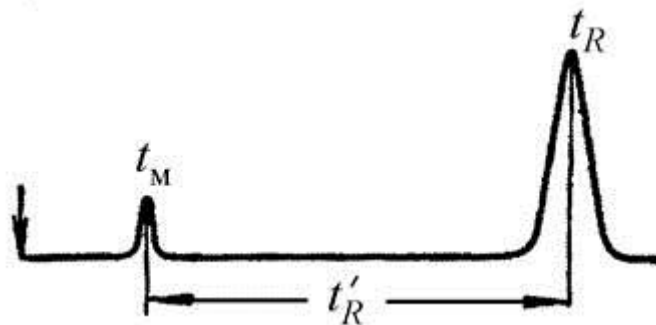


Рис.4.3. Параметры удерживания

Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется **временем удерживания t_R** . Оно складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул соединения в газовой фазе t_M и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии t'_R .

$$t_R = t_M + t'_R$$

Время нахождения молекул исследуемого соединения в газовой фазе зависит от доли пустот в насадочной или капиллярной колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки может изменяться, будет также изменяться и величина t_M . Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности необходимо определять величину t'_R - так называемое приведенное время удерживания:

$$t'_R = t_R - t_M$$

Величину t_M находят по времени выхода несорбируемого соединения и иногда называют мертвым временем. В газовой хроматографии эту величину определяют по времени выхода

гелия или водорода в случае применения детектора по теплопроводности и метана при использовании пламенно-ионизационного детектора.

Вещества с низкой температурой кипения имеют меньшие времена удерживания, высококипящие – большие. При прочих равных условиях для членов гомологического ряда наблюдается определенная связь между температурами кипения и временами удерживания. Во многих случаях эта закономерность распространяется и на вещества, относящиеся к разным гомологическим рядам. Исключения составляют соединения, вступающие в нехимическое взаимодействие (дисперсионные силы) с жидкой фазой, или образующие водородные связи. Среди таких веществ можно найти многие, у которых время удерживания намного больше, чем следовало бы ожидать по температуре кипения. Заменяя одну неподвижную фазу другой жидкостью можно изменить порядок выхода компонентов смеси.

Приведенное время удерживания зависит от скорости газа-носителя: чем больше скорость газа-носителя, тем меньше время удерживания, поэтому на практике удобнее использовать удерживаемый объем V_R — произведение времени удерживания на объемную скорость газа-носителя w :

$$V_R = t_R \cdot w$$

Удерживаемый объем - это объем газа-носителя, который необходимо пропустить через хроматографическую колонку, чтобы элюировать данное анализируемое соединение.

Приведенный удерживаемый объем V'_R учитывает объем пустот в колонке, так называемый, мертвый объем V_0 , и соответственно равен:

$$V'_R = V_R - V_0$$

В хроматографе V_0 складывается из объемов всех пустот в дозаторе, переходных соединениях, колонках, детекторе.

Объемную скорость газа-носителя чаще всего измеряют на выходе из колонки. Из-за сжимаемости газа-носителя при повышении давления объемная скорость неодинакова по длине колонки. В начале колонки она меньше, чем на выходе, поэтому для определения средней скорости в колонке вводится специальная **поправка j , учитывающая перепад давления:**

$$j = \frac{3 \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^3 - 1},$$

где p_1 — входное давление, p_0 — давление на выходе колонки.

Приведенный удерживаемый объем с поправкой на среднее давление называется **чистым удерживаемым объемом:**

$$V_N = V'_R \cdot j$$

Чистый удерживаемый объем можно считать физико-химической константой, так как он не зависит от скорости газа-носителя при постоянной температуре и доле пустот в колонке. Чистый удерживаемый объем зависит от количества сорбента в колонке, поэтому для точных

физико-химических измерений используют понятие удельного удерживаемого объема V'_g . Удельный удерживаемый объем - это чистый удерживаемый объем, отнесенный к массе сорбента g в колонке или к площади поверхности адсорбента S_K при усредненном давлении в хроматографической колонке и температуре T колонки:

$$V'_g = \frac{V'_R \cdot j}{g} = \frac{V'_R}{S_k}$$

Все рассматриваемые выше параметры удерживания зависят от случайных небольших колебаний параметров опыта, в частности, расхода газа-носителя и температуры термостата колонки.

Для исключения этих влияний используют **относительные параметры удерживания**.

При расчете относительного параметра удерживания (времени или объема) берут отношение чистого объема удерживания исследуемого вещества к чистому объему удерживания стандартного соединения:

$$V_{\text{отн}} = \frac{V_N}{V_{Nc}} \quad t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{Rc}}$$

В случае газо-жидкостной хроматографии с увеличением толщины пленки жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, увеличивается время удерживания, затрудняется массообмен, уменьшается эффективность. Тогда V_R рассчитывают по формуле:

$$V_R = V_0 + K \cdot V_{ж}$$

где V_0 – мертвый объем; K - коэффициент распределения; $V_{ж}$ – объем жидкой фазы

В качестве стандартных соединений часто используют *n*-алканы, с параметрами удерживания, близкими к параметрам удерживания исследуемого вещества. В этом случае при случайных колебаниях расхода или температуры абсолютные параметры удерживания будут изменяться, а их отношения — практически нет.

Коэффициент распределения - отношение концентраций исследуемого соединения в неподвижной c_n и подвижной c_p фазах в равновесных условиях:

$$K = \frac{c_n}{c_p}$$

Каждый компонент смеси при неизменных условиях опыта имеет определенный коэффициент распределения. Его величина зависит от температуры кипения, строения молекулы, присутствия полярных групп, кратных связей. Чем больше коэффициент распределения, тем большую долю времени молекулы компонента находятся в неподвижной жидкой фазе и меньшую – в движущемся газовом потоке, медленнее компонент проходит разделительную колонку. Так как коэффициенты распределения постоянны для всех молекул одного и того же вещества, то каждый компонент образует в колонке зону, перемещающуюся при стационарном, установившемся режиме работы колонки с постоянной скоростью.

Полнота разделения двух компонентов количественно выражается **критерием разделения**:

$$K = \frac{\Delta l}{d'_{1/2} + d''_{1/2}}$$

где $d'_{1/2}$ – полуширина пика первого компонента; $d''_{1/2}$ – полуширина пика второго компонента; Δl – расстояние между максимумами пиков разделяемых компонентов.

Если $K=1$, то разделение пиков полное. Если пики перекрываются, то говорят не о критерии разделения, а о **степени разделения**. При увеличении высоты колонки коэффициент распределения остается неизменным, но возрастает ширина хроматографических пиков. Уширение пиков объясняется размытием границ газовой пробки компонента, перемещающейся по колонке вместе с газом-носителем. Один из механизмов уширения обусловлен тем, что отдельные молекулы компонента проходят с газовым потоком различные пути, огибая частички твердого тела. Этот механизм слабее выражен в капиллярных колонках. В капиллярных колонках твердым телом служат стенки самого капилляра. Капиллярные колонки могут иметь длину до нескольких сотен метров и разделяют компоненты с температурами кипения, отличающимися на сотые доли градуса.

Разрешающая способность хроматографических колонок, как и в теории ректификации, оценивается **числом теоретических тарелок N** , которое определяют по формулам:

$$N = \left(\frac{2t}{d_{1/2}} \right)^2 \qquad N = 16 \cdot \left(\frac{l}{w} \right)^2 \qquad N = \left(\frac{l}{\mu_{станд}} \right)^2$$

где t – время удерживания компонента; $d_{1/2}$ – полуширина хроматографического пика; l – длина слоя сорбента в колонке; $\mu_{станд}$ – стандартное отклонение, равное половине ширины пика. Величины измеряют непосредственно по хроматограмме в линейных единицах.

Высота эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) определяется как

$$\text{ВЭТТ} = L/N$$

где L – длина колонки.

Приведенные характеристики позволяют оценить эффективность колонок хроматографов. Следует отметить, что ВЭТТ – понятие, отнесенное к определенному компоненту смеси. Число тарелок, рассчитанное для разных компонентов смеси в одной и той же колонке могут значительно отличаться друг от друга.

4.2.2 Принципиальная схема газового хроматографа

В аналитических хроматографах используют проявительный вариант хроматографии, в этом случае газ-носитель непрерывно продувается через хроматографическую колонку. Расход газа-носителя создается за счет перепада давления на входе и выходе колонки.

Схема современного газового хроматографа изображена на рис.4.4. Для создания перепада давления через колонку хроматограф подсоединяют к источнику со сжатым газом 1. Это может быть баллон или лабораторная линия со сжатым газом. Через колонку поток газа-носителя должен проходить с постоянной и определенной скоростью. Поэтому на входе в колонку на линии газа-носителя устанавливают регулятор и стабилизатор расхода газа-носителя 2 и измеритель расхода газа 3. Если газ-носитель загрязнен нежелательными примесями, то в этом случае устанавливается еще фильтр 4.

Таким образом, на входе в колонку подключается ряд устройств, часто объединяемых в один блок (блок подготовки газа). Назначение этого блока - установка, стабилизация, измерение и очистка потока газа-носителя. Перед входом в колонку устанавливают устройство для ввода анализируемой пробы в колонку - дозатор-испаритель 5. Обычно анализируемую пробу вводят микрошприцем 8 через термостойкое резиновое уплотнение в дозаторе. Газовые пробы вводят дозирующим краном.

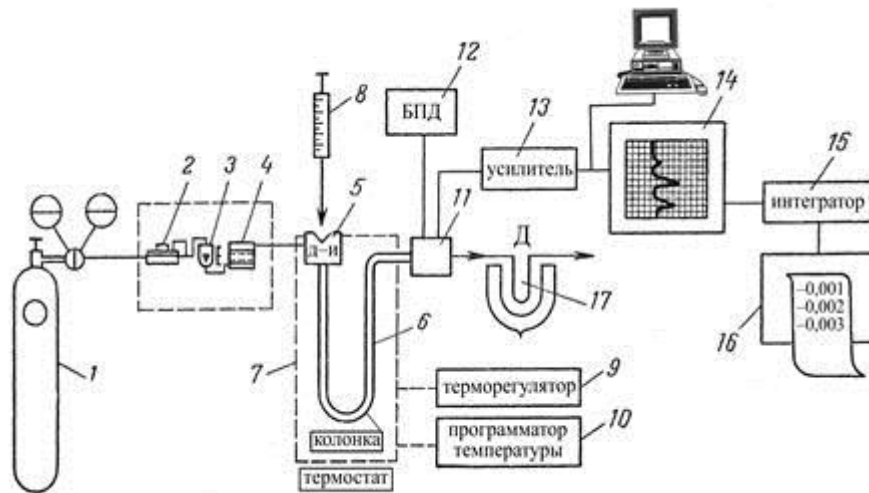


Рис. 4.4. Схема газового хроматографа: 1- баллон с газом-носителем; 2 - стабилизатор расхода газа-носителя; 3 - измеритель расхода газа; 4 - фильтр; 5 - дозатор-испаритель; 6 - хроматографическая колонка; 7 - термостат; 8 - микрошприц; 9 - терморегулятор; 10 - программатор температуры; 11 - детектор; 12 - блок питания детектора; 13 - усилитель сигналов; 14 - самопишущий прибор; 15 - интегратор; 16 - принтер.

Анализируемая проба, введенная в дозатор, захватывается потоком газа-носителя и направляется в хроматографическую колонку 6. Если анализируемая проба - жидкость, то она предварительно переходит в дозаторе-испарителе в парообразное состояние. За счет различной способности к сорбции компоненты смеси будут с разной скоростью продвигаться по колонке. Вещества, которые сорбируются слабо, будут продвигаться по колонке с большей скоростью и выходить первыми. Вещества с большой сорбцией будут продвигаться по колонке медленнее.

Если выбран селективный сорбент и подобраны оптимальные условия, то на выходе колонки компоненты смеси будут полностью разделены. Детектор 11 зарегистрирует присутствие разделенных компонентов в газе-носителе. Эти сигналы в случае необходимости усиливаются (усилитель 13) и регистрируются на шкале вторичного самопишущего прибора 14 или на мониторе компьютера в виде выходных кривых с пиками. Для обеспечения стабильного режима работы детектора используют блок питания детектора 12.

Сорбционная способность веществ зависит от температуры. Для исключения влияния колебания температуры на результаты разделения, колонку помещают в специальную камеру-термостат, температура которой устанавливается и поддерживается терморегулятором 9. В случае необходимости температура колонки в процессе разделения может изменяться по определенной программе с помощью блока программирования температуры 10.

Высота или площадь пика пропорциональны количеству или концентрации компонента в смеси. Площадь пика может быть измерена с помощью электронного интегратора 15 или любого другого устройства с теми же функциями. Значения площадей пиков могут быть распечатаны с помощью принтера.

Таким образом, перед хроматографическим анализом необходимо провести следующие операции на приборе:

- открыть вентиль баллона со сжатым газом и установить по манометру или специальному измерителю определенный расход газа-носителя;
- включить питание детектора;
- установить необходимую температуру в термостате колонок;
- включить самопишущий прибор, интегратор или компьютер;
- после выхода прибора на устойчивый режим (через 30–60 мин.) микрошприцем отобрать и ввести в дозатор-испаритель анализируемую пробу.

Все дальнейшие операции проходят без участия оператора: компоненты пробы разделяются на колонке, регистрируются в детекторе, записываются, рассчитываются площади пиков. В случае применения компьютера с принтером можно сразу получить полный протокол - хроматограмму с распечатанной рядом таблицей концентраций разделенных компонентов.

4.2.3 Основные узлы приборов для хроматографического анализа

Независимо от сложности устройства основными узлами хроматографической установки являются:

- устройство для ввода проб с дозатором,
- хроматографическая колонка, помещенная в термостат,
- детектор.

Устройство для ввода проб в хроматограф представляет собой стальной цилиндр с каналом, закрытым резиновой прокладкой. Анализируемую пробу вводят в прибор с помощью микрошприца, протыкая иглой слой резины (рис.4.5.)

Дозатор – устройство для точного количественного отбора пробы и введения её в хроматографическую колонку. Основные требования к дозатору:

- воспроизводимость размера пробы;
- постоянство условий введения пробы в колонку;
- введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других узлов хроматографа;
- поверхность дозатора не должна обладать адсорбционной и каталитической активностью по отношению к анализируемой смеси.

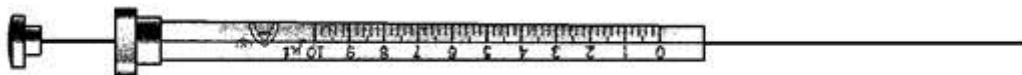


Рис.4.5. Микрошприц

Устройство нагревают с помощью электрической спирали, чтобы проба после введения в хроматограф мгновенно испарялась. Пары, подхваченные газом-носителем, начинают свое движение по колонке. После извлечения иглы резина «самоуплотняется», сохраняя тем самым герметичность прибора. Газовые пробы вводят с помощью другого устройства, представляющего собой двойной кран с трубкой дозатором определенного объема. Краны могут

быть 6, 8, 10 и даже 14-ходовые. Сначала при одном положении крана через трубку продувают в атмосферу анализируемую газовую смесь. Затем поворотом крана перекрывают концы трубки-дозатора и дальнейшим поворотом вводят её в поток газа-носителя. (рис.4.6.)

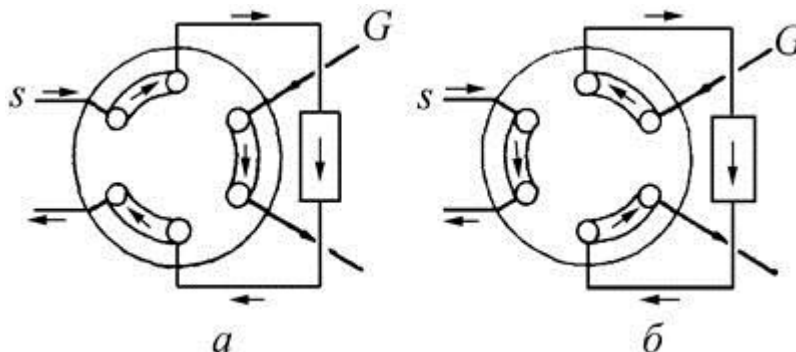


Рис. 4.6. Ввод краном: а - заполнение пробоотборной петли крана пробой S; б - ввод пробы в потоке газа-носителя G

Хроматографическая колонка – приспособление для разделения компонентов смеси методом адсорбции. Бывают разной длины и формы, например, прямые, U-образные, W-образные и спиральные с разным радиусом кривизны, длиной от 1-2м до нескольких десятков метров. Колонки изготавливают из химически инертных материалов (сталь, латунь, медь, стекло). Так как на процесс адсорбции оказывает влияние температура, то хроматографическую колонку обязательно термостатируют, помещая в термостат.

Насадочные хроматографические колонки могут быть заполнены только адсорбентом (газ-адсорбент) или инертным твердым носителем, обработанным жидкой неподвижной фазой (газ-жидкость).



Рис. 4.7. Типы насадочных металлических колонок

Материалом для изготовления колонки является:

- нержавеющая сталь – отличается прочностью, её легко термостатировать;
- медь, алюминий – для анализа углеводородов и других инертных соединений. Недостатком этих металлов является хрупкость.
- стекло – дает возможность визуального наблюдения за состоянием насадки в процессе набивки и анализа;

- фторопласт – для анализа коррозионно-активных веществ и при выполнении анализов на содержание малых примесей полярных соединений (вода, аммиак) при температуре более 100°C.

Прямые и U-образные насадочные колонки легко и наиболее плотно заполняются сорбентом без специальных приспособлений. W-образные и спиральные колонки заполняют под давлением на входе, либо с вакуумом на выходе из колонки.

В газо-адсорбционной хроматографии колонки заполняют **твердым сорбентом**. Адсорбция газа на твердом сорбенте подчиняется уравнению изотермы адсорбции. Особенность метода газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью (10-1000 м²/г).

Различают следующие **типы сорбентов** (классификация Киселева):

- **1 тип.** Неспецифические сорбенты, которые не имеют на поверхности функциональных групп (угли).
- **2 тип.** Сорбенты, имеющие на поверхности заряды (например, ОН - группы силикагеля).
- **3 тип.** Адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с сосредоточенной электронной плотностью, например, полимеры с привитыми CN – группами.

В качестве адсорбентов для ГАХ, в основном, используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентов обусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. В последние годы выпускают адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Наиболее широко метод газо-адсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп, например, для разделения O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂.

Сорбенты, называемые порпаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами самый быстрый и удобный способ определения воды в неорганических и органических материалах, например в растворителях.

В газо-жидкостной хроматографии используют **колонки**, в которых **на поверхность твёрдой фазы наносят слой жидкой фазы**. С компонентами пробы взаимодействует вещество жидкой плёнки. Вместо процесса адсорбции газа на твердом адсорбенте происходит процесс растворения газа в тонкой плёнке, находящейся на твердом носителе. Различие в растворимости газов более существенное, чем различие в их адсорбционных свойствах. Преимущество: возможность работы в области линейной изотермы в более широкой области концентраций, чем в газо-адсорбционной хроматографии – можно получить практически симметричные хроматографические пики. **Эффективность разделения** зависит от правильного **выбора жидкой фазы**.

Жидкая фаза должна обладать высокой селективностью, т.е. способностью разделять смеси компонентов; быть химически инертной по отношению к компонентам смеси и к твёрдому носителю; оставаться термически устойчивой; не растворять газ-носитель; иметь малую вязкость; быть нелетучей или иметь незначительную летучесть.

При подборе жидкой фазы помнить правило: «**подобное растворяется в подобном**». В качестве жидкой фазы используют: вазелиновое масло, силиконовое масло, фталаты (дибутил-, диоктил-, динонил-), диметилформамид, трикрезилфосфат и другие. Специфические особенности проявляют **жидкие** кристаллы. Нематические жидкие кристаллы проявляют селективное сродство к линейным молекулам, так как в нематической фазе молекулы могут перемещаться только в параллельных плоскостях. **Количество жидкой фазы от 1 до 30-50% от массы твердого носителя**. Пленка жидкости очень тонкая – внешний вид носителя с пленкой такой же, как и у носителя без пленки.

Твердые носители, на которые наносится пленка, должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью ($20\text{м}^2/\text{г}$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной.

Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорба, стеклянных гранул и флуоропака - фторуглеродного полимера. Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой.

Капиллярная колонка представляет собой **капилляр** с внутренним диаметром 0,1- 0,5 мм и длиной несколько метров. (рис. 4.8)

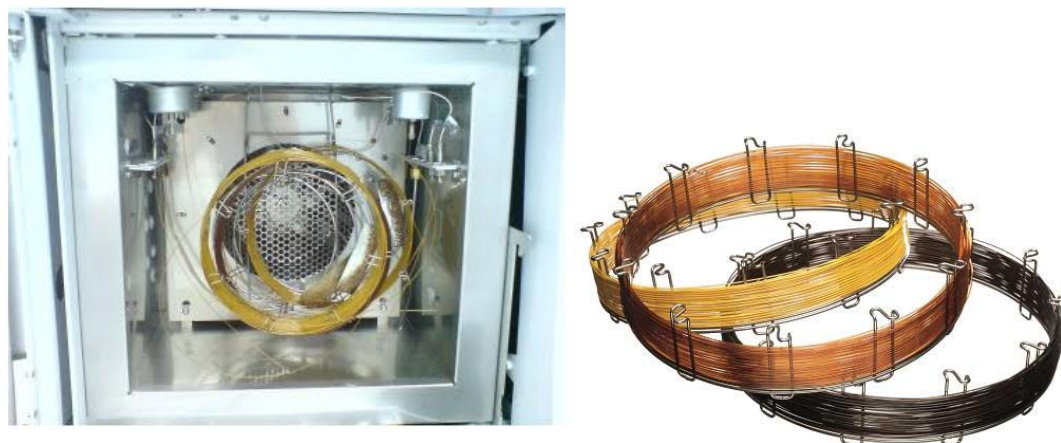


Рис. 4.8. Капиллярная колонка и её положение в хроматографе

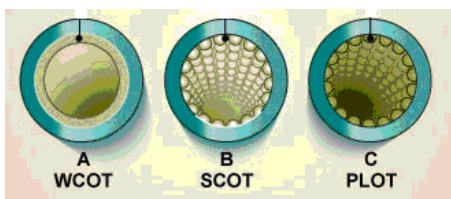
Стенка капилляра играет роль **носителя**, жидкая фаза наносится непосредственно на неё. Уменьшается сопротивление потоку газа, поэтому можно делать колонки большой длины, увеличивая эффективность разделения.

Уменьшается объем пробы (в 1000 раз меньше, чем в насадочной колонке), сокращается время анализа. Для детектирования таких малых количеств используют высокоэффективные детекторы типа ПИД.

Существует вариант **капиллярной хроматографии с твердым слоем**: внутренняя поверхность капилляра покрыта тонким слоем твердого вещества.

Отличительной **особенностью капиллярных колонок** является **высокая эффективность при разделении многокомпонентных смесей**.

Различают следующие типы хроматографических капиллярных колонок:



- Открытые колонки с пористым слоем (PLOT columns)
- Открытые (незаполненные) колонки (WCOT columns)
- Открытые колонки с твердым носителем (SCOT columns)

Рис.4.9. Схематичное обозначение основных типов капиллярных колонок

Схематичное обозначение, различия и внешний вид колонок представлены на рис. 4.9., 4.10.

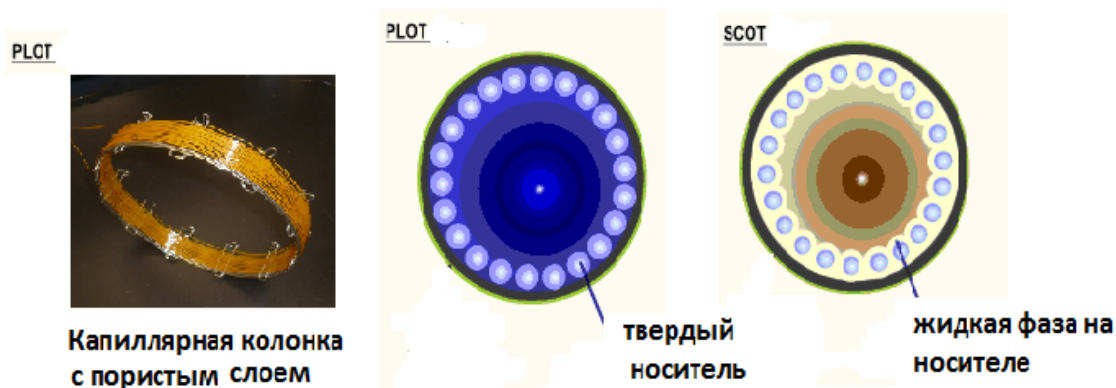


Рис.4.10. Капиллярные хроматографические колонки.

Детекторы

Детектор – прибор, предназначенный для обнаружения изменений в составе газа-носителя, прошедшего через колонку. Показания детектора преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему устройству, например, компьютеру. Основные характеристики детектора: чувствительность; пределы детектирования; инерционность; диапазон линейной зависимости между концентрацией и величиной сигнала.

По форме зарегистрированного сигнала детекторы подразделяют на детекторы дифференциальные и интегральные. Дифференциальные детекторы измеряют мгновенное различие в концентрации вещества в потоке газа-носителя. Хроматограмма, зарегистрированная таким детектором, представляет собой ряд пиков, площадь которых пропорциональна количеству разделенных соединений. Интегральные детекторы измеряют суммарные количества соединений, выходящих из колонки. Хроматограмма в этом случае ступенчатая, высота ступеней пропорциональна количеству соответствующих соединений. Основные технические характеристики детекторов: чувствительность или предел детектирования; линейность (динамический диапазон); инерционность (постоянная времени, быстродействие); стабильность (уровень шума и дрейфа); величина эффективного объема чувствительной ячейки.

Виды детекторов в газовой хроматографии определяются измеряемой ими величиной:

- **катарометр** (теплопроводность газа-носителя);
- **термохимические детекторы** (температура газа-носителя);
- **пламенные детекторы** (температура пламени при введении органических веществ);
- **пламенно-ионизационные детекторы ПИД** (электропроводность пламени);
- **пламенно-фотометрические детекторы.**

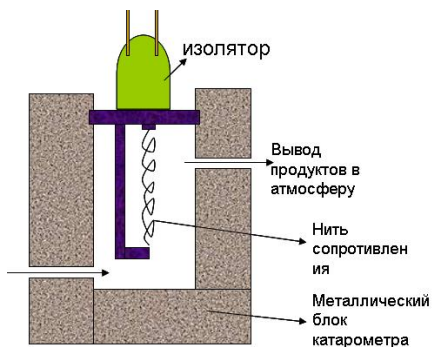


Рис.4.11. Катарометр

Одним из распространенных детекторов является детектор, обнаруживающий примеси в газе-носителе по изменению теплофизических свойств газовой смеси. Такой детектор называется **катарометром**. (рис.4.11.) Он состоит из металлического блока с двумя тонкими каналами, внутри которых натянуты платиновые или вольфрамовые нити толщиной 20-30 микрон. Нити нагреваются током до температуры 120-150°C.

Газ-носитель из баллона поступает в левый канал катарометра, проходит колонку и попадает в правый канал. Если в прибор не вводить пробу, то левая и правая нити одинаково охлаждаются потоками чистого газа-носителя. Температуры

нитей в этом случае одинаковы. При появлении в газе примеси условия охлаждения правой нити изменяются, так как меняются теплофизические свойства газовой смеси. При равенстве температур прибор вычерчивает нулевую линию. В момент пуска пробы происходит интенсивное испарение жидкости, давление на входе в прибор изменяется. При этом на хроматограмме появляется первый пик. Некоторое время, равное времени удерживания второго компонента, прибор продолжает нулевую линию. При выходе из колонки этого компонента появляется второй хроматографический пик. Времена удерживания компонентов пропорциональны отрезкам t_{Rx} , t_{Ry} . Иногда в начальной части хроматограммы регистрируется пик, природа которого связана с кратковременным нарушением равновесия в колонке при вводе пробы. Этому пику соответствует время удерживания не сорбируемого в колонке вещества t_0 .

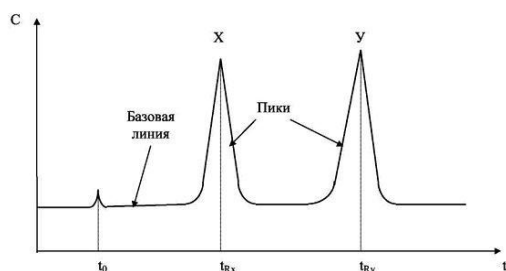


Рис.4.12. Хроматограмма смеси трех компонентов

Предел обнаружения с помощью катарометра – порядка 10^{-7} г/с. Область применения таких детекторов – анализ органических соединений и неорганических газов.

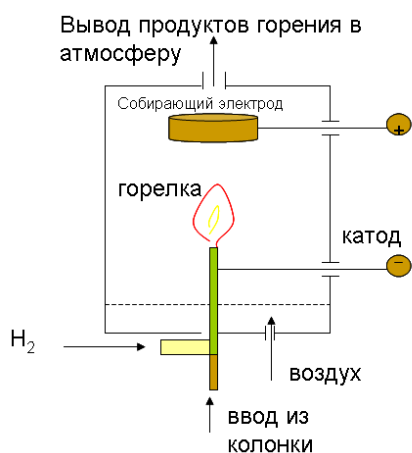


Рис.4.13. Пламенно-ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) представляет собой камеру, в которой поддерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации. В камеру вводят необходимые для поддержания пламени водород и воздух. Водород поступает в детектор в смеси с газом-носителем через канал горелки, а воздух – через другой канал и распределяется равномерно диффузором. Горелка является одним из электродов. Она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения. Другой электрод расположен над горелкой. В пламени чистого водорода число ионов мало. При внесении с газом-носителем в пламя анализируемых органических веществ число ионов резко увеличивается. Детектор регистрирует соответствующее возрастание ионного тока. Предел обнаружения такого детектора – $2 \cdot 10^{-12}$ г/с.

Преимуществами ПИД являются высокая чувствительность к органическим соединениям, широкий линейный диапазон, сравнительно малая зависимость рабочих параметров от конструкции и внешних условий.

Термоионный детектор. Является модификацией ПИД с источником ионов щелочного металла (K, Rb, Cs) поступающих в пламя. Характеризуется повышенной чувствительностью к фосфор-, азот-, и галогенсодержащим соединениям. Действие его основано на том, что увеличивается ионизация солей щелочных металлов в пламени водорода при попадании в него элементоорганических соединений. В результате усиления ионизации наблюдается резкое увеличение фонового тока. Соль щелочного металла может быть нанесена на спираль, сетку, петлю и нагревается либо водородным пламенем, либо электрическим путем.

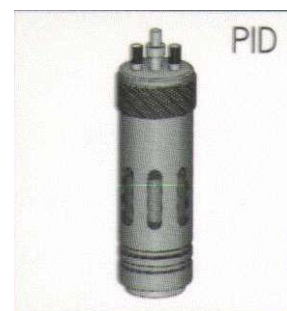


Рис. 4.14. Термоионный детектор

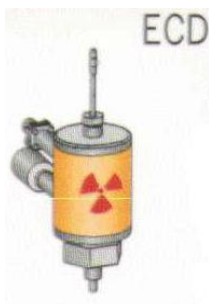


Рис. 4.15. Детектор электронного захвата

Детектор электронного захвата.

Представляет собой камеру с двумя электродами, которые используют для измерения ионного тока, и радиоизотопным источником для ионизации газов. Широкое распространение этот детектор получил в связи с необходимостью измерения содержания малых количеств галоген-, кислород-, азотсодержащих веществ, которые содержат атомы с выраженным сродством к электрону.

Пламенно-фотометрический (фотоионизационный) детектор – селективный детектор для анализа фосфор- и серосодержащих веществ. Используется в хроматографии с 1966г. Принцип действия основан на измерении свечения водородного пламени при сгорании в нем фосфор- и серосодержащих соединений.

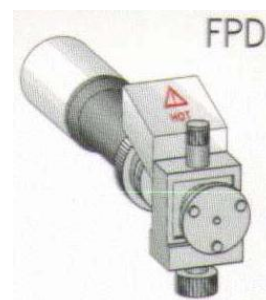


Рис. 4.16. Фотоионизационный детектор

4.2.4 Методы качественного и количественного анализа в газовой хроматографии

Качественные методы анализа

Качественный хроматографический анализ состоит в сравнении времен удерживания компонентов смеси и времен удерживания, полученных для чистых веществ, присутствие которых ожидается в пробе. Существует несколько приемов качественного анализа.

Можно получить сначала хроматограмму смеси. Потом добавить в пробу некоторое количество чистого вещества и снять новую хроматограмму. Если во втором случае на хроматограмме появится новый хроматографический пик, то можно определенно сказать, что добавленное вещество в исходной пробе отсутствует. **Увеличение высоты одного из пиков** показывает, что добавленное вещество, по-видимому, присутствует в смеси и позволяет идентифицировать пик.

Качественный анализ обычно дополняют сведениями о смеси, полученными другими методами: спектроскопией, ядерно-магнитным резонансом.

Идентификацию исследуемых веществ по хроматограмме выполняют также **методом тестеров**, сравнивая **объем** или **время удерживания компонента** анализируемой смеси и эталона в одних и тех же условиях опыта.

В газожидкостной хроматографии для качественного анализа используют **индексы удерживания Ковача I**:

$$I = 100 \left[\frac{\lg \frac{t'_R}{t'_n}}{\lg \frac{t'_{n+1}}{t'_n}} \right] + 100n,$$

где t_n , t_{n+1} - приведенные времена удерживания n-алканов, с числом атомов углерода в молекуле n и n+1, t'_R - приведенное время удерживания исследуемого соединения.

Индекс Ковача – относительный параметр, безразмерная величина и может быть подсчитан с большой точностью, например, в капиллярных колонках до сотых долей процента. Индексы Ковача, в первую очередь, применяют для идентификации неизвестных веществ (проведение качественного анализа). Изменения индексов Ковача для соединений, отличающихся природой функциональной группы, используют для оценки межмолекулярных взаимодействий.

Количественный метод анализа

Анализ основан на **измерении** различных **параметров хроматографического пика**, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ: **высоты, ширины, площади, удерживаемого объема** или **произведения удерживаемого объема на высоту пика**

При достаточной **стабильности** условий хроматографирования и детектирования **определяющим параметром** пика можно считать его **высоту**

Расчет **по площади пика** позволяет несколько снизить требования к стабильности условий хроматографирования по сравнению с расчетом по высоте пика. Однако само изменение площади вызывает появление новых источников ошибок. В случае узких пиков некоторые преимущества имеет измерение произведения удерживаемого объема на высоту пика. При неполном разделении пиков ошибки возрастают из-за наложения и искажения контуров пика. При работе с хроматограммами с неполным разделением пиков используют специальные приемы, основанные, главным образом, на измерении высоты пиков.

Основными методами в количественной хроматографии являются:

- метод простой нормировки;
- метод нормировки с калибровочными коэффициентами;
- метод внутренней стандартизации (метод внутреннего стандарта);
- метод абсолютной калибровки.

Метод простой нормировки

Чем большее количество компонента попадает с пробой в хроматограф, тем больше площадь под соответствующим пиком. Эту общую закономерность используют в количественном

анализе. Однако содержание вещества в пробе обусловлено двумя причинами: объемом введенной в прибор пробы и концентрацией компонентов в ней.

Исключить влияние дозировки на результаты помогает прием расчета, основанный на измерении относительных площадей. Многочисленные эксперименты показывают, что даже при широком варьировании объема пробы отношения площадей под пиками для любой пары компонентов сохраняются неизменными.

В количественном анализе определяют относительные площади, как **отношение площади данного пика к сумме площадей всех пиков пробы.**

Содержание компонента в смеси (%): $C_i = (S_i / \sum S_i) \cdot 100$, где S_i – площадь пика i -того компонента, $\sum S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов смеси.

Зависимость действует только в смесях, составленных из членов гомологических рядов, и при использовании в качестве газа-носителя водорода или гелия. В таком случае величина измеряемого параметра от концентрации одинакова для всех компонентов смеси.

Во всех остальных случаях следует учитывать различную чувствительность детектора хроматографа по отношению к компонентам анализируемой смеси.

Метод нормировки с калибровочными коэффициентами

Для количественного анализа, как сказано выше, следует оценить чувствительность детектора, например, катарометра, по отношению к каждому из компонентов смеси. Определяют так называемые калибровочные коэффициенты **k** и с их помощью корректируют площади под пиками.

$$C_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

Для определения калибровочных коэффициентов составляют смесь с одинаковым содержанием компонентов и записывают хроматограмму. Различия в площадях под пиками компонентов смеси в этом случае определяются только чувствительностью детектора. Принимают за единицу площадь под пиком для одного из компонентов. По отношению площадей для каждого из остальных пиков к выбранному пику можно оценить относительные чувствительности детектора, рассчитав, таким образом, калибровочные коэффициенты.

Метод применим, если все компоненты смеси обнаружены детектором и четко видны на хроматограмме. При анализе сложных смесей не всегда требуется количественное определение всех компонентов. Некоторые из них могут оставаться вообще не идентифицированными. Для таких случаев используют другой метод – **метод внутреннего стандарта.**

Метод внутреннего стандарта

В методе **внутреннего стандарта** в анализируемую смесь массой **m** вводят точное количество стандартного вещества **m_A**. Хроматографический пик стандарта не должен накладываться на пики компонентов смеси. Стандарт – это не обязательно какой-то компонент смеси. Самое главное: стандартное вещество должно быть близким по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Время удерживания стандарта должно составлять около половины времени записи хроматограммы. Количественный анализ заключается в сопоставлении площадей под пиками компонентов S_i и стандарта S_A .

$$C_i = \frac{S_i \cdot m_A}{S_A \cdot m} \cdot 100\%$$

Метод абсолютной калибровки

Суть метода заключается в том, что экспериментально определяют **зависимость** одного из параметров пика – **площади или высоты** – от **концентрации вещества**. Затем строят калибровочный график в координатах: $S = f(C)$ или $S = f(h)$. В тех же условиях получают хроматограмму анализируемой смеси. Замеряют параметры пика вещества и по графику находят его концентрацию в смеси.

Метод прост, достаточно точный, используется для определения микропримесей, а также не требует четкого разделения всех компонентов смеси, а только интересующих.

4.2.5 Современные газовые хроматографы и области их использования

Газовый хроматограф HP 4890D (рис.4.17.) оснащен детекторами ионизации пламени и электронного захвата. Основные характеристики детекторов приведены в таблице 4.1. С помощью этого хроматографа можно проводить определение летучих примесей (спиртов, эфиров, органических кислот, альдегидов, кетонов, предельных и ароматических углеводородов, галогенсодержащих соединений), а также некоторых нелетучих соединений (лимонной, винной, молочной, пировиноградной кислот) в различных объектах.



Рис.4.17. Газовый хроматограф HP 4890D Hewlett Packard (США)

Таблица 4.1. Основные характеристики детекторов газового хроматографа HP 4890D Hewlett Packard

Характеристика детектора	Детектор ионизации пламени	Детектор электронного захвата
Максимальная рабочая температура, °С	450	400
Линейный динамический диапазон	107	104
Чувствительность, пикограммы (пг)	Углеводороды 10	галогенсодержащие соединения 0,5

Хроматограмма газо-воздушных выбросов в атмосферу, полученных на этом хроматографе, приведена на рис.4.18.

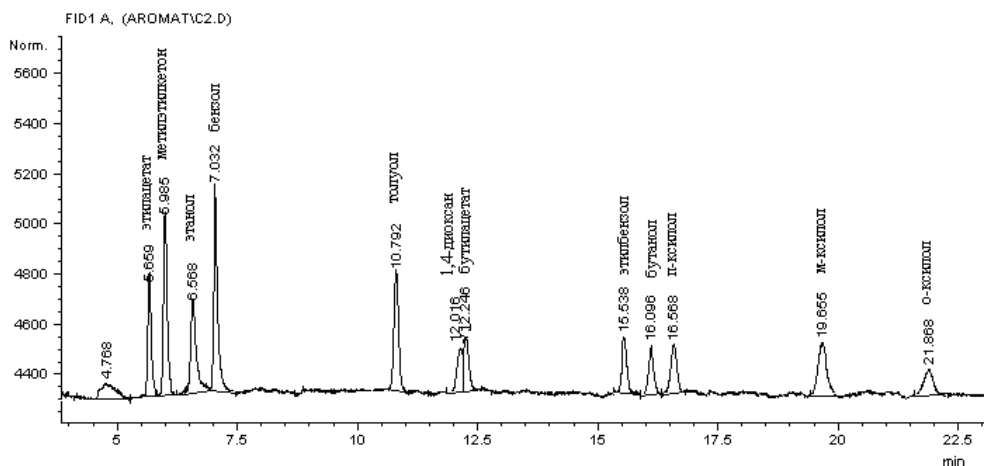


Рис.4.18. Хроматограмма продуктов газо-воздушных выбросов

В апреле 2008 года фирма Varian представила на рынок новую **серию хроматографов 400-GC**, созданную с учетом более чем полувекового опыта разработки и производства хроматографического оборудования, приборов нового тысячелетия.

Газовый хроматограф 430-GC (рис.4.19.) является идеальным прибором для рутинных исследований в таких областях как фармакопейный и клинический анализ, определение примесей в спиртосодержащей продукции, определение состава жирных кислот, судебно-медицинская экспертиза, нефтеперерабатывающая промышленность. Прибор компактен ($\frac{1}{2}$ от пространства, необходимого для установки обычного лабораторного газового хроматографа), имеет умеренную стоимость



Рис.4.19. Газовый хроматограф 430-GC

Газовый хроматограф 450-GC (рис.4.20.) дает возможность одновременно установить до 3-х инжекторов и детекторов разных типов. Благодаря возможности установки дополнительного программного пакета Remote User Interface, пользователь может видеть образ панели управления ГХ на своем компьютере (доступ через локальную сеть или интернет) и полностью контролировать текущее состояние прибора, не подходя к нему.



Рис.4.20. Газовый хроматограф 450-GC и панель управления

Блоки ввода проб: насадочные инжекторы, инжектор с делением потока, универсальный капиллярный инжектор, инжектор для ввода проб в колонку, термостат для установки 6 пневматических кранов. Цифровой контроль всех пневматических параметров позволяет создавать на входе в колонку давление до 10 атм, что раскрывает возможности быстрой хроматографии на узких колонках FactorFour™. Varian Inc. производит детекторы электронного захвата, термоионный, пульсирующий пламенно-фотометрический, пламенно-ионизационный, катарометры, гелиевый ионизационный.

Инжекторы и детекторы оснащаются как ручным, так и электронным контролем потоков и давления. Большой цветной интуитивно ясный сенсорный дисплей упрощает работы с хроматографом и позволяет отслеживать статус прибора с любого места лаборатории (рис.4.21.). Хроматограф снабжен многоязычным пользовательским интерфейсом, включая русский.



Рис.4.21. Сенсорный дисплей

Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» полностью автоматизирован, начиная от ввода пробы и заканчивая обработкой хроматографической информации, в том числе в нем реализованы функции автоматического регулирования температуры термостатов, расходов и давления газа-носителя, вспомогательных газов, автоматического поджига детекторов, контроль горения пламени в процессе работы, измерения сигналов детекторов.



Рис.4.22. Газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М», его термостат с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф Agilent 6890N (Agilent Technologies) с масс селективным детектором **Agilent 5973** позволяет анализировать различные твердые, жидкие или газообразные вещества и субстанции, способные находиться в состоянии газа или пара при температуре ниже 350°C. (рис.4.23.)

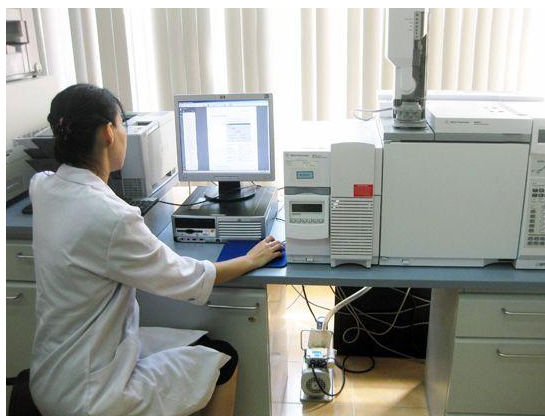


Рис.4.23. Газовый хроматограф Agilent 6890N с масс селективным детектором Agilent 5973

При этом твердые образцы исследуют в виде растворов. Масс-спектрометрический анализатор позволяет оперативно и надежно идентифицировать компоненты исследуемых газов (паров) даже для очень сложных смесей. Чувствительность прибора позволяет обнаруживать химические компоненты до 10^{-12} г. Обычными объектами для исследований и количественного определения содержания в них молекулярных компонентов являются: лекарства и препараты, биоматериалы, образцы почв, воды и воздуха, пищевые продукты, топливо, строительные и бытовые материалы. Круг объектов исследований методом газовой хроматографии определяется наличием специальных методик и колонок для разделения компонентов образцов. Данный набор позволяет анализировать вещества на содержание в них: углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, аминов, органических кислот, ароматических соединений, различных хлор-, фосфор-, серо-органических соединений при содержании их в пробе от 10^{-14} г.

4.2.6 Применение газовой хроматографии

Метод газовой хроматографии — один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его отличительные черты — экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Целью применения газовой хроматографии может быть качественный и количественный анализы смеси, препаративное выделение веществ, а также определение физико-химических характеристик. Возможность анализа малых количеств вещества и малых его концентраций обуславливает применение метода в биологии, медицине, физической химии, геохимии, космохимии, криминалистике и других отраслях:

- Метод эффективен при анализе веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.).
- Метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла — тысячи).
- Используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков.
- Можно определять металлы, переводя их в летучие соединения – хелаты.
- Используют в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей.
- Широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции и теплот адсорбции, величин поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.

4.2.7 Расчеты в газовой хроматографии

Пример 1. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент смеси	пропан	бутан	пентан	циклогексан
S, мм ²	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение. Расчеты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому:

$$w_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum_i^n S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

где w_i - массовая доля i-го компонента в смеси, %; S_i - площадь пика i-го компонента; k_i - поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i-му компоненту.

1. Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum S_i \cdot k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4$$

2. Отсюда массовая доля (%) пропана равна:

$$\omega_{\text{пропана}} = \frac{175 \times 0,68}{412,4} \times 100 = 28,6 \%$$

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси:

$$\omega_{\text{бутана}} = 33,46 \%;$$

$$\omega_{\text{пентана}} = 30,46 \%;$$

$$\omega_{\text{циклогексана}} = 7,22 \%.$$

Примечание. При выполнении анализа по методу внутреннего стандарта расчет проводят по формуле:

$$w_i = \frac{S_i \cdot k_i}{S_A \cdot k_A} \cdot \frac{m_A}{m} \cdot 100\%$$

где S_A - площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта; k_A - поправочный коэффициент внутреннего стандарта; m - масса анализируемой пробы; m_A - масса внутреннего стандарта

Пример 2. Ширина основания хроматографического пика μ метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки.

Решение. Число теоретических тарелок вычисляем по формуле:
$$N = 16 \cdot \left(\frac{l}{\mu} \right)^2$$

где l - расстояние удерживания вещества в единицах длины диаграммной ленты (соответствует времени удерживания); μ - ширина основания хроматографического пика.

Подставляем числовые значения и получаем:
$$n = 16 (80/16)^2 = 400.$$

4.3 Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография - это вид хроматографии, в котором **подвижной фазой**, называемой элюентом, является **жидкость**. **Неподвижной фазой** может быть **твердый сорбент**, **твердый носитель с нанесенной на его поверхность жидкостью** или **гель**.

Различают **колоночную и тонкослойную** жидкостную хроматографию. В колоночном варианте через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси веществ в потоке элюента, который движется под давлением или под действием силы тяжести. В тонкослойной хроматографии элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или металлическую фольгу, вдоль пористой полимерной пленки или по полоске специальной хроматографической бумаги. Разработан также метод тонкослойной жидкостной хроматографии под давлением, когда элюент прокачивают через слой сорбента, зажатою между пластинами.

Существуют такие виды жидкостной хроматографии, как **аналитическая** (для анализа смесей веществ) и **препаративная** (для выделения чистых компонентов).

Различают **жидкостную хроматографию (ЖХ)** в ее классическом варианте, проводимую при **атмосферном давлении**, и **высокоскоростную (ВЭЖХ)**, осуществляемую при **повышенном давлении**. В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используют колонки диаметром до 5 мм, плотно упакованные сорбентом с частицами малого размера (3-10 мкм). Для прокачивания элюента через колонку применяют давление до $3 \cdot 10^7$ Па. Такой вид хроматографии называют **хроматографией высокого давления**. Пропускание элюента через колонку под высоким давлением позволяет резко увеличить скорость анализа и существенно повысить эффективность разделения за счет использования мелкодисперсного сорбента.

Вариантами ВЭЖХ являются **микроколоночная хроматография** на наполненных сорбентом колонках малого диаметра и **капиллярная хроматография** на полых и наполненных сорбентом капиллярных колонках. Метод ВЭЖХ в настоящее время позволяет выделять, количественно и качественно анализировать сложные смеси органических соединений.

Жидкостная хроматография - это важнейший физико-химический метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии. Ее используют для:

- изучения процессов метаболизма в живых организмах лекарственных препаратов;
- диагностики в медицине;
- анализа продуктов химического и нефтехимического синтеза, полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефти, сточных вод;
- изучения изотерм сорбции из раствора, кинетики и селективности химических процессов;
- анализа и разделения смесей, их очистки и выделения из них многих биологических веществ, таких как аминокислоты, белки, ферменты, вирусы, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, гормоны.

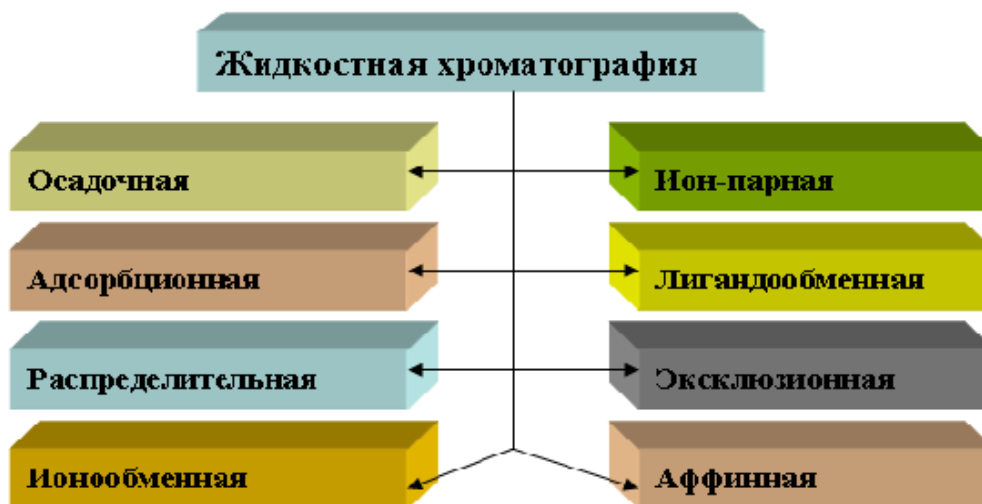
В химии высокомолекулярных соединений и в производстве полимеров с помощью жидкостной хроматографии анализируют качество мономеров, изучают молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности олигомеров и полимеров, что необходимо для контроля продукции.

Жидкостную хроматографию используют также в парфюмерии, пищевой промышленности, для анализа загрязнений окружающей среды, в криминалистике.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) был разработан и внедрен в середине 70-х годов XX века. Тогда появились первые жидкостные хроматографы.

Жидкостная хроматография является оптимальным методом анализа химически и термически нестойких молекул, высокомолекулярных веществ с пониженной летучестью. Это можно объяснить особой ролью подвижной фазы в ЖХ в отличие от газовой хроматографии: элюент выполняет не только транспортную функцию.

4.3.1 Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии



По механизму удерживания разделяемых веществ неподвижной фазой ЖХ различают:

- **осадочную хроматографию**, основанную на различной растворимости осадков, которые образуются при взаимодействии компонентов анализируемой смеси с осадителем. Преимуществом метода является то, что получающиеся вдоль сорбента зоны имеют резкие границы, содержат осадки только одного вещества и часто разделены зонами чистого сорбента. Однако этот метод пока не нашел широкого распространения.
- **адсорбционную хроматографию**, в которой разделение осуществляется в результате взаимодействия разделяемого вещества с **адсорбентом**, таким как, оксид алюминия или силикагель, **имеющим на поверхности активные полярные центры. Растворитель (элюент) - неполярная жидкость.**

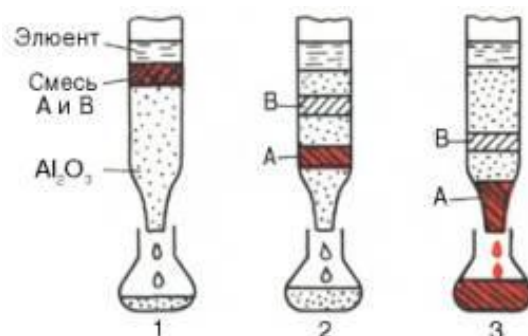


Рис.4.24. Схема разделения смеси веществ методом адсорбционной хроматографии

Механизм сорбции состоит в специфическом взаимодействии между полярной поверхностью сорбента и полярными (либо способными поляризоваться) участками молекул анализируемого

компонента (рис.4.25.). Взаимодействие происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия или образования водородных связей.

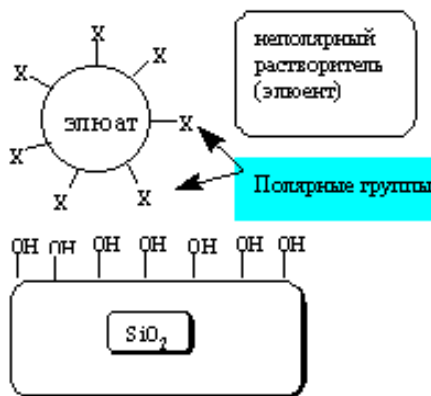


Рис. 4.25. Схема адсорбционной жидкостной хроматографии

- **распределительную хроматографию**, в которой разделение основано на распределении веществ между двумя жидкими фазами: неподвижной, нанесенной на поверхность носителя, и подвижной - элюентом.



В зависимости от полярности жидких фаз возможны **нормально-фазный** и **обращенно-фазный** варианты.

В первом случае на поверхность или в поры пористого носителя наносится полярная жидкость, не смешивающаяся с неполярным элюентом, во втором - используется неполярная неподвижная фаза и полярный элюент (рис. 4.26.).

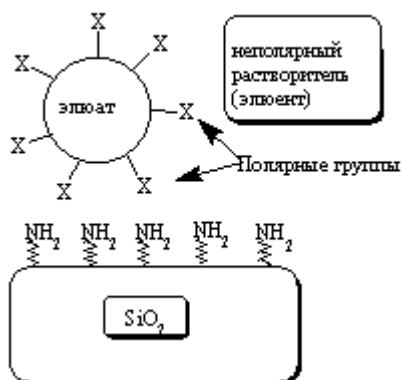


Рис.4.26. Распределительная хроматография с привитой фазой (нормально-фазный вариант).

При **нормально-фазном** варианте распределительной жидкостной хроматографии в качестве модификаторов поверхности силикагеля (привитых фаз) используют замещенные алкилхлорсиланы, содержащие полярные группы, такие как нитрильная, аминогруппа и т. д. (рис. 4.26.). Применение привитых фаз позволяет тонко управлять сорбционными свойствами поверхности неподвижной фазы и добиваться высокой эффективности разделения.

Обращённо-фазовая жидкостная хроматография основана на распределении компонентов смеси между полярным элюентом и неполярными группами (длинными алкильными цепочками), привитыми к поверхности сорбента (рис.4.27.). Реже используют вариант жидкостной хроматографии с нанесенными фазами, когда жидкая неподвижная фаза наносится на неподвижный носитель.

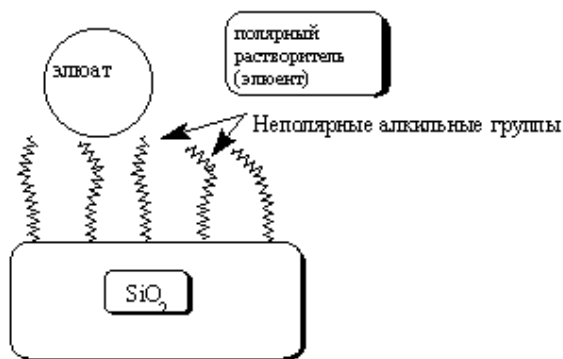
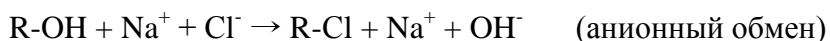
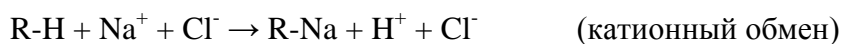


Рис.4.27. Распределительная хроматография с привитой фазой (обращенно-фазный вариант).

К распределительной жидкостной хроматографии относится и **экстракционная жидкостная хроматография**, в которой неподвижной фазой служит органический экстрагент, нанесенный на твердый носитель, а подвижной - водный раствор разделяемых соединений. В качестве экстрагентов используют, например, фенолы, триалкилфосфаты, амины, четвертичные аммониевые основания, а также серосодержащие фосфорорганические соединения. Экстракционная жидкостная хроматография применяется для разделения и концентрирования неорганических соединений, например, ионов щелочных металлов, актиноидов и др. близких по свойствам элементов, в процессах переработки отработанного ядерного горючего.

- **ионообменную хроматографию**, которая основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в анализируемом растворе, на подвижные ионы, входящие в состав **ионитов**. В зависимости от знака заряда ионизирующих групп иониты подразделяют на **катиониты** и **аниониты**. Существуют также **амфотерные иониты – амфолиты**, которые могут одновременно обменивать как катионы, так и анионы. Ионообменная хроматография применяется только для разделения заряженных частиц. В основе разделения лежит способность ионообменной смолы удерживать разные ионы с разной силой. **Ионит** состоит из полимерной матрицы и связанных с ней активных групп, которые способны к обмену ионов. **Катионит** обладает кислыми или слабокислыми свойствами, так как в его состав входят группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и другие, в которых подвижными являются ионы водорода. **Аниониты** обладают основными или слабоосновными свойствами и содержат группы: $=\text{NH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{OH}$ и другие. Разделение ионов регулируют подбором оптимальных значений pH элюента и его ионной силы. Схематично ионный обмен можно представить реакциями:



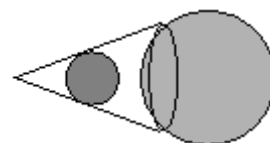
Иониты должны удовлетворять следующим требованиям: быть химически устойчивыми в различных средах, механически прочными в сухом и особенно в набухшем состоянии, обладать большой поглотительной способностью и способностью хорошо регенерироваться.

В ионообменной (ионной) хроматографии, разделенные анионы (катионы) детектируют в виде кислот (соответствующих оснований) высокочувствительным кондуктометрическим детектором, где высокоэффективные колонки наполнены поверхностно-активным ионитом с небольшой емкостью.

- **ион-парную хроматографию**, которую можно рассматривать как комбинацию адсорбционной и ионообменной хроматографии. В основу метода положена экстракция ионных веществ – перенос их из водной фазы в органическую фазу в виде ионных пар.

Для этого в подвижную фазу добавляют противоион, который способен избирательно реагировать с анализируемыми компонентами, превращая их в комплексные соединения с образованием ионной пары. Основные преимущества такого варианта заключаются в том, что одновременно могут быть проанализированы вещества кислотного, основного и нейтрального характера.

- **лигандообменную хроматографию**, основанную на **различной способности разделяемых соединений образовывать комплексы с катионами переходных металлов** – Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} и др. - и фиксирующими группами (лигандами) неподвижной фазы. Часть координационной сферы ионов металла занята молекулами воды или другими слабыми лигандами, которые могут вытесняться молекулами разделяемых соединений. Такой вид хроматографии используют для разделения оптических изомеров.
- **эксклюзионную хроматографию** (ситовую, гель-проникающую, гель-фильтрационную), в которой разделение основано на **различиях в размерах молекул**.



Если сорбент представляет собой вещество, содержащее поры определённого диаметра, то небольшие молекулы будут попадать в них и задерживаться, тогда как крупные будут беспрепятственно проходить дальше (рис.4.28.). Сорбентами обычно являются модифицированные гели сахаров, хотя могут применяться и искусственные полимеры, а так же пористые стеклянные шарики. Поверхность сорбента и состав элюента подбирают так, чтобы исключить или уменьшить энергию адсорбционного взаимодействия. Однако иногда при разделении олигомеров – полимеров с небольшой молекулярной массой - удобнее использовать адсорбционный механизм. Такой метод применяют для разделения высокомолекулярных веществ, а также для отделения их от соединений с низкой молекулярной массой.

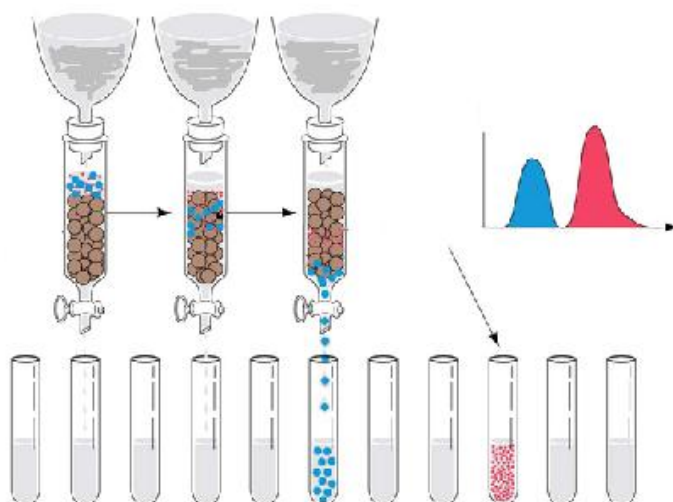


Рис.4.28. Схема проведения гель-проникающей хроматографии.

- **аффинную хроматографию** (биоспецифическую), основанную на том, что многие биологически активные макромолекулы, например, ферменты могут специфически связываться с определённым реагентом. Реагент закрепляется на носителе (часто агарозе), затем промывается анализируемой смесью. На полимере задерживается только нужная макромолекула (рис.4.29.).

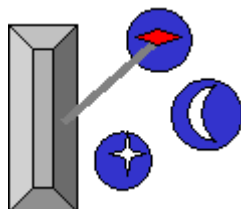


Рис.4.29. Схема аффинной хроматографии.

Затем её удаляют с полимера, пропуская раствор соединения, обладающего ещё большим сродством к макромолекуле. Особенно эффективна такая хроматография в биотехнологии и биомедицине для выделения ферментов, белков, гормонов.

В зависимости от способа перемещения вещества различают следующие варианты жидкостной хроматографии: проявительный, фронтальный и вытеснительный.

Чаще всего используют **проявительный** вариант, при котором в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Выход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков (рис.4.30.)

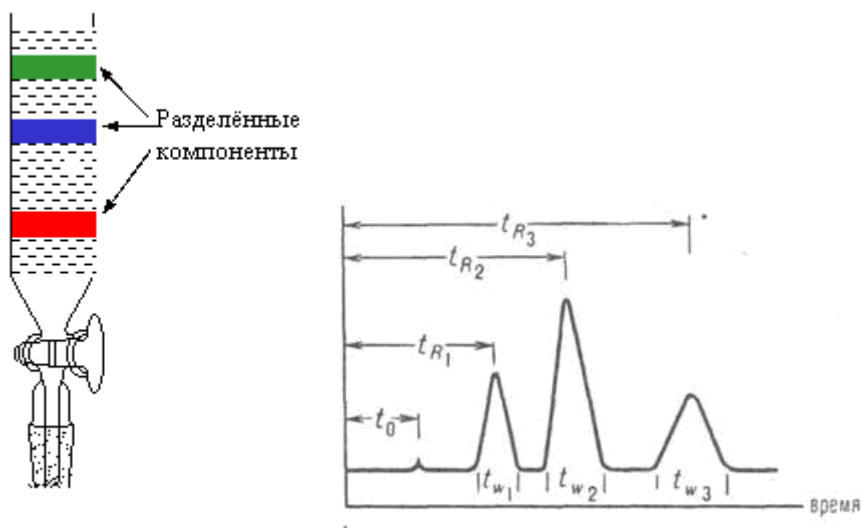


Рис.4.30. Схема проявительного варианта хроматографии

Высота или **площадь пиков** характеризует **концентрацию компонентов**, а **удерживаемые объемы** – **качественный состав смеси**. Идентификацию компонентов обычно проводят по совпадению времен удерживания со стандартными веществами, также используют химические или физико-химические методы.

При **фронтальном** варианте (рис.4.31.) через колонку непрерывно пропускают смесь разделяемых веществ, которая играет роль подвижной фазы. В итоге можно получить в чистом виде только вещество, которое менее всего сорбируется в колонке.

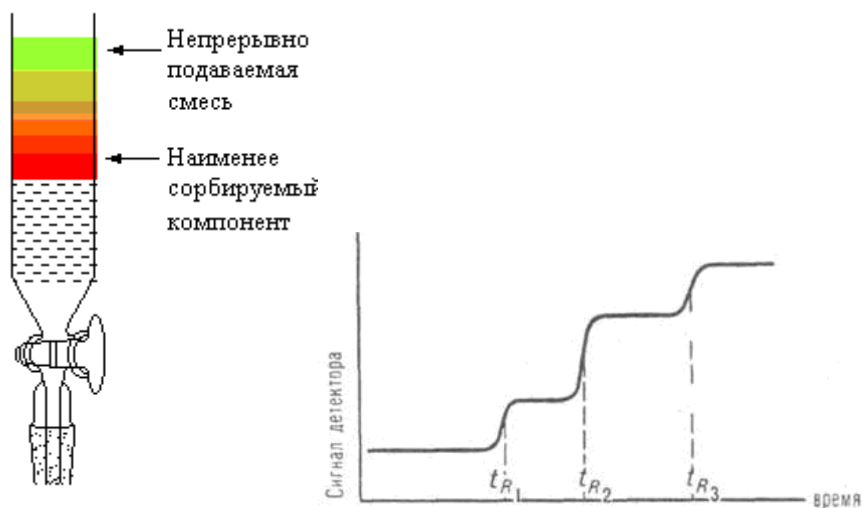


Рис.4.31. Схема фронтального варианта хроматографии

Хроматограмма в этом случае представляет собой ступени, высоты которых пропорциональны концентрациям компонентов; удерживаемые объемы определяют по времени удерживания компонентов. При дифференцировании такой хроматограммы получают картину, аналогичную той, которую получают в проявительном варианте.

В вытеснительном варианте компоненты смеси, введенной в колонку, вытесняются элюентом, который адсорбируется сильнее любого компонента. В итоге получают примыкающие друг к другу фракции разделяемых веществ. Порядок выхода компонентов определяется силой взаимодействия их с поверхностью сорбента (рис.4.32.).

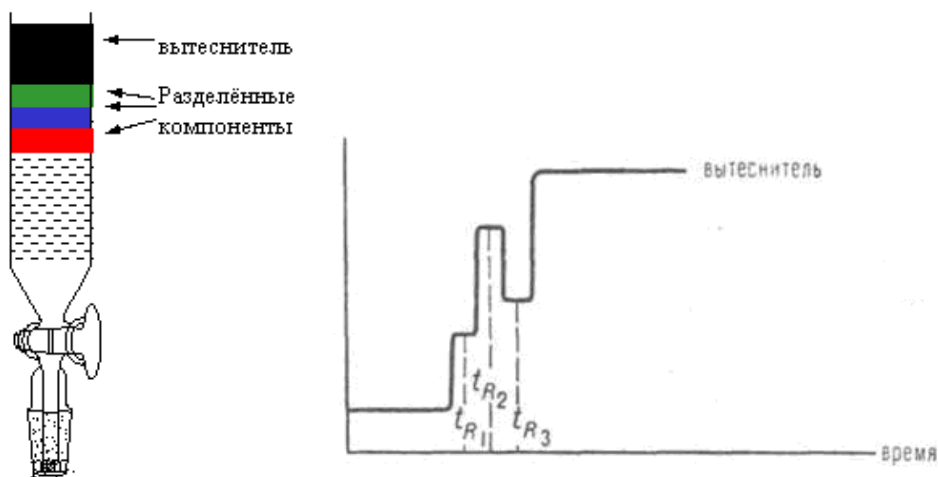


Рис.4.32. Схема вытеснительного варианта хроматографии

4.3.2 Основные величины жидкостной хроматографии

При разделении веществ с помощью жидкостной хроматографии могут быть использованы, как указано выше, проявительный, фронтальный и вытеснительный варианты. Чаще всего используют проявительный вариант, при котором в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Выход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков. Из хроматограммы (рис.4.33.) определяют:

- времена удерживания несорбирующегося (t_0), разделенных компонентов (t_{R1} , t_{R2} , t_{R3} ...)
- ширину оснований пиков (t_{w1} , t_{w2} и т. д.).

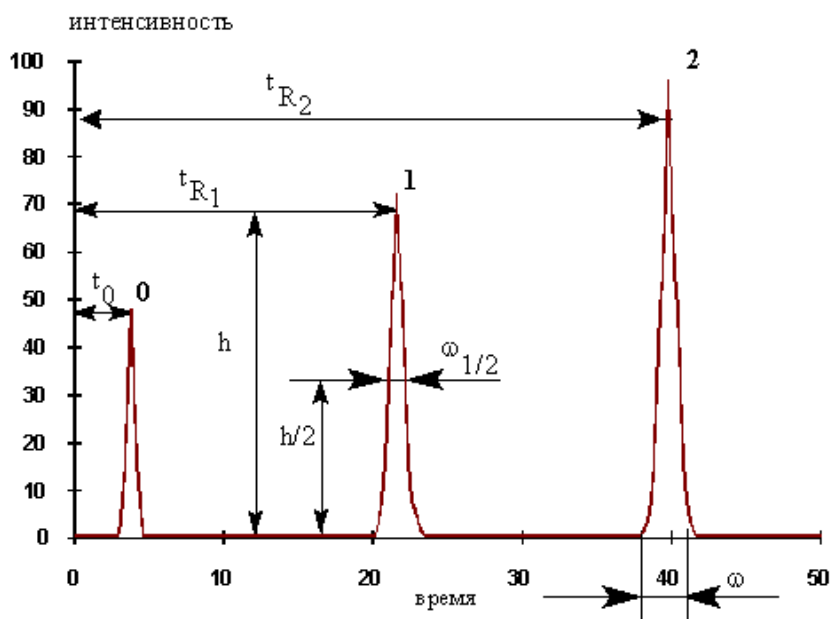


Рис.4.33. Хроматограмма и её основные характеристики

Зная объемную скорость элюента w , вычисляют:

- мертвый объем колонки** $V_m = t_0 w$;
- исправленный удерживаемый объем компонента** $V'_R = (t_R - t_0) \cdot w = t'_R \cdot w$,

где t'_R - исправленное время удерживания компонента;

- коэффициент емкости колонки по отношению к данному компоненту**

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{V'_R}{V_m};$$

- эффективность колонки характеризуется числом эквивалентных теоретических тарелок** $N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{t_w} \right)^2$;

- коэффициент селективности** $\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} = \frac{k'_2}{k'_1}$;

$$f) \text{ разрешение } R_s = 2 \cdot \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{t_{w_1} + t_{w_2}}.$$

Высота или площадь пиков характеризует **концентрацию компонентов**, а **удерживаемые объемы – качественный состав смеси**. **Идентификацию компонентов** обычно проводят по **совпадению времен удерживания со стандартными веществами**, также используют химические или физико-химические методы.

Главный показатель, характеризующий жидкостную хроматографию - это **разрешение R_s** двух веществ, которое связано с основными хроматографическими величинами соотношением:

$$R_s = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{a-1}{a} \right) \cdot \left(\frac{k_2}{1+k_2} \right) \cdot \sqrt{N}$$

Коэффициент емкости k' оказывает существенное влияние на величину R_s : при изменении k' от 0 до 10 (оптимальные пределы) R_s сильно возрастает. Значение k' определяется удвоенной поверхностью сорбента и его количеством в колонке, а также константой адсорбционного равновесия (константой Генри).

Коэффициент селективности α определяется различием констант адсорбционного равновесия двух разделяемых компонентов. При увеличении α (от 1 до ~ 5) R_s резко возрастает, при дальнейшем увеличении α R_s - меняется мало. Селективность колонки зависит от таких факторов, как химическая структура поверхности сорбента, состав элюента, температура колонки и строение разделяемых соединений. Так как сорбция хроматографируемых веществ в жидкостной хроматографии определяется попарным взаимодействием трех основных компонентов системы - сорбента, разделяемых веществ и элюента, то изменение состава элюента – это удобный способ оптимизации процесса разделения.

Эффективность колонки зависит от размера частиц и структуры пор адсорбента, от равномерности набивки колонки, вязкости элюента и скорости массообмена. Удлинение колонки не всегда приводит к улучшению разделения, так как возрастает сопротивление колонки, увеличивается давление элюента на входе и время проведения опыта, снижается чувствительность и точность анализа из-за уширения пика анализируемого компонента. Если $R_R \geq 1$, то пики двух веществ на хроматограмме разделяются практически полностью. С ростом R_s увеличивается время разделения. При $R_s < 1$ - разделение неудовлетворительное. В препаративной хроматографии в связи с введением сравнительно больших количеств разделяемых веществ колонка работает с перегрузкой. При этом снижается коэффициент емкости, возрастает высота, эквивалентная теоретической тарелке, что приводит к уменьшению разрешения.

4.3.3 Адсорбенты жидкостной хроматографии

Хроматографическое разделение смеси будет эффективным, если правильно подобраны адсорбент и растворитель (элюент).

Адсорбент не должен химически взаимодействовать с разделяемыми компонентами, проявлять каталитическое воздействие на растворитель. Также необходимо, чтобы адсорбент обладал избирательностью по отношению к компонентам смеси. Правильно подобранный адсорбент должен иметь максимальную поглотительную способность.

Различают **полярные (гидрофильные)** и **неполярные (гидрофобные)** адсорбенты. Следует помнить о том, что адсорбционное сродство полярных веществ к полярным сорбентам значительно выше, чем неполярных.

В качестве адсорбентов применяют оксид алюминия, активированные угли, силикагель, цеолиты, целлюлозу и некоторые минералы.

Оксид алюминия Al_2O_3 – амфотерный адсорбент (рис.4.34.). На нем можно разделять смеси веществ в полярных, так и в неполярных растворителях. Нейтральный оксид алюминия используют обычно для хроматографирования из неводных растворов предельных углеводов, альдегидов, спиртов, фенолов, кетонов и эфиров.



Рис.4.34. Оксид алюминия для хроматографии

Активность Al_2O_3 зависит от содержания в нем влаги. Самую высокую активность имеет безводный оксид алюминия. Её условно принимают за единицу. При необходимости можно приготовить оксид алюминия с различным содержанием влаги путем смешения свежеприготовленного оксида алюминия с водой (шкала Брокмана).

Таблица 4.2. Зависимость активности оксида алюминия от содержания влаги

Активность Al_2O_3	I	II	III	IV	V
Количество воды, %	0	3	6	10	15

Например, для разделения углеводов применяют Al_2O_3 с активностью 1,5-2; для разделения спиртов и кетонов – 2-3,5.

Удельная поверхность оксида алюминия 230-380 м²/г.

Силикагель (гидроксилированный или химически модифицированный) – это высушенный желатинообразный диоксид кремния, который получают из пересыщенных растворов кремниевых кислот ($nSiO_2 \cdot mH_2O$) при pH > 5—6 (рис.4.35.), твёрдый гидрофильный сорбент.

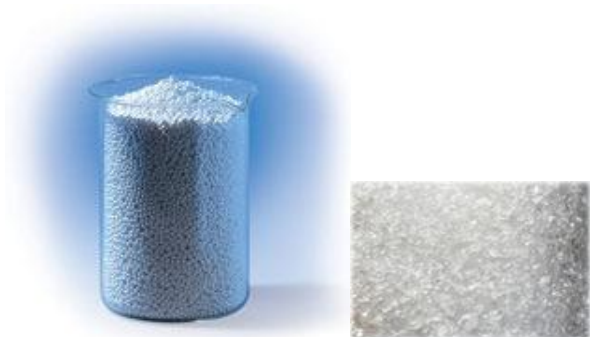


Рис. 4.35. Силикагель

Размер частиц силикагеля в аналитических колонках 3-10 мкм, в препаративных - 20-70 мкм. Малый размер частиц увеличивает скорость массообмена и повышает эффективность колонки. Современные аналитические колонки имеют длину 10-25см. Они заполнены силикагелем с размером частиц 5 мкм и позволяют разделить сложные смеси из 20-30 компонентов. При уменьшении размера частиц до 3-5 мкм возрастает эффективность колонки, но и растет ее сопротивление. Так для достижения скорости потока элюента 0,5-2,0 мл/мин требуется давление

(1-3)·10⁷Па. Силикагель выдерживает такой перепад давления, гранулы же полимерных сорбентов более эластичны и деформируются. В последнее время разработаны механически прочные полимерные сорбенты макропористой структуры с густой сеткой, которые по своей

эффективности приближаются к силикагелям. Форма частиц сорбента размером 10 мкм и выше не оказывает большого влияния на эффективность колонки, однако предпочитают сорбенты сферической формы, которые дают более проницаемую упаковку (рис.4.36.).



Рис.4.36. Силикагель сферической формы

Внутренняя структура частицы силикагеля представляет собой систему сообщающихся каналов. Для жидкостной хроматографии используют сорбенты с диаметром пор 6-25 нм. Разделение жидкостной хроматографии проводят, в основном, на силикагелях, модифицированных реакцией алкил- и арилхлорсиланов или алкилэтоксисиланов с силанольными группами поверхности. С помощью таких реакций прививают группы C_8H_{17} -, $C_{18}H_{37}$ - или C_6H_5 - (для получения сорбентов с гидрофобизированной поверхностью), нитрильные, гидроксильные группы и др. (рис.4.37.)

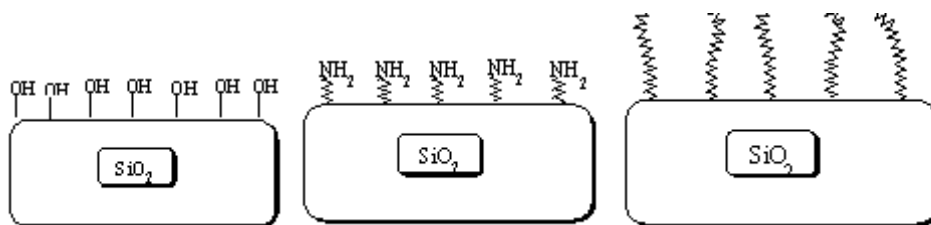


Рис.4.37. Структура модифицированного силикагеля

Силикагели используют в хроматографии для разделения смесей нефтепродуктов, высших жирных кислот, их сложных эфиров, ароматических аминов, нитропроизводных органических соединений. Силикагель – гидрофильный сорбент, легко смачивается водой. Поэтому его нельзя использовать для сорбции из водных растворов. Активность силикагеля зависит от содержания в нем воды: чем меньше в нем воды, тем больше активность (шкала Брокмана).

Таблица 4.3. Зависимость активности силикагеля от содержания влаги

Активность силикагеля	I	II	III	IV	V
Количество воды, %	0	10	12	15	20

Удельная поверхность силикагелей равна 500-600 м²/г.

Активированные угли являются формой углерода, который в процессе обработки становится чрезвычайно пористым и приобретает очень большую площадь поверхности, предназначенную для адсорбции или химических реакций (рис.4.38.) Они имеют удельную поверхность 1300-1700 м²/г.



Рис.4.38. Активированный уголь

Основное влияние на структуру пор активированных углей оказывают исходные материалы для их получения. Активированные угли на основе скорлупы кокосов характеризуются большей долей микропор (до 2 нм), на основе каменного угля - большей долей мезопор (2-50 нм). Большая доля макропор характерна для активированных

углей на основе древесины (более 50 нм). Микропоры особенно хорошо подходят для адсорбции молекул небольшого размера, а мезопоры - для адсорбции более крупных органических молекул.

Цеолиты (молекулярные сита) – пористые кристаллические алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов природного и синтетического происхождения (рис.4.39.).



Рис.4.39. Цеолиты

Известны четыре типа цеолитов (А, X, Y, M), имеющие различную кристаллическую структуру. В зависимости от катиона цеолиты обозначают следующим образом: KA, NaA, CaM, NaX, KY, CaY. **Особенностью цеолитов** является то, что **поры кристаллов имеют размеры порядка 0,4-1 нм, соизмеримые с размерами молекул** многих жидких или газообразных веществ. Если молекулы вещества способны проникать в эти поры, то происходит адсорбция в порах кристаллов цеолитов. Более крупные молекулы вещества не адсорбируются. Подбирая цеолиты с разными размерами пор, можно четко разделить смеси различных веществ. Удельная поверхность цеолитов 750-800 м²/г.

При выборе адсорбента необходимо учитывать строение веществ и их растворимость. Например, предельные углеводороды адсорбируются плохо, а непредельные (имеют двойные связи) – лучше. Функциональные группы усиливают способность вещества к адсорбции.

4.3.4 Элюенты жидкостной хроматографии

При выборе растворителя (элюента) нужно учитывать природу адсорбента и свойства веществ в разделяемой смеси. Элюенты должны хорошо растворять все компоненты хроматографируемой смеси, обладать низкой вязкостью, обеспечивать необходимый уровень селективности, быть дешевыми, нетоксичными, инертными, совместимыми с методами детектирования (например, с УФ детектором нельзя использовать в качестве элюента бензол).

В нормально-фазной хроматографии обычно используют углеводороды (гексан, гептан, изооктан, циклогексан) с добавлением небольших количеств хлороформа CHCl₃, изо-пропанола изо-C₃H₇OH, диизопропилового эфира; в обращенно-фазной хроматографии - смесь воды с ацетонитрилом CH₃CN, метанолом CH₃OH, этанолом C₂H₅OH, диоксаном, тетрагидрофуран, диметилформамид. Для выделения отдельных компонентов смеси, разделившихся при хроматографировании, часто проводят их последовательное вымывание (элюирование). С этой целью применяют растворители с различной десорбционной способностью. Растворители располагают в порядке убывания десорбирующей способности в полярных адсорбентах – **элюотропный ряд Траппе**. Если компоненты разделяемой смеси имеют близкие значения *k'* (коэффициент емкости колонки по отношению к данному компоненту), то хроматографируют одним элюентом. Если отдельные компоненты смеси сильно удерживаются сорбентом, используют серию элюентов возрастающей силы.

Таблица 4.4. Элюотропный ряд растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость,ε	Растворитель	Диэлектрическая проницаемость,ε
Вода	78,5	Диэтиловый эфир	4,4
Метанол	32,6	Хлороформ	4,7
Этанол	24,3	Бензол	2,3
Ацетон	20,7	Толуол	2,3
Пропанол	20,1	1,4-диоксан	2,2
1,2-дихлорэтан	10,4	Тетрахлорид углерода	2,2
Этилацетат	6,0	Циклогексан	2,0
Амилацетат	5,1	Петролейный эфир	1,9

4.3.5 Аппаратура для жидкостной хроматографии

В современной жидкостной хроматографии используют приборы различной степени сложности - от наиболее простых систем до хроматографов высокого класса.

Современный жидкостной хроматограф включает: емкости для элюентов, насосы высокого давления, дозатор, хроматографическую колонку, детектор, регистрирующий прибор, систему управления и математические обработки результатов.

На рис.4.40. представлена блок-схема жидкостного хроматографа, содержащая минимально необходимый набор составных частей, в том или ином виде, присутствующих в любой хроматографической системе.

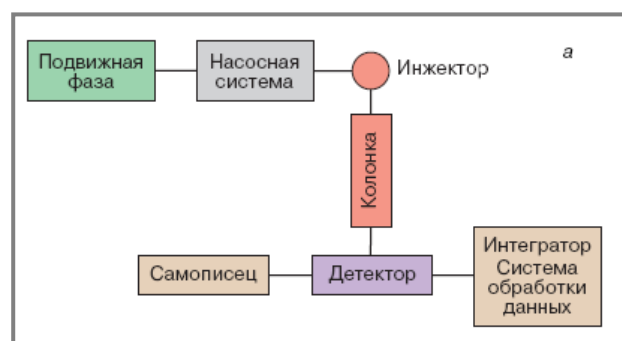


Рис.4.40. Блок-схема жидкостного хроматографа

Составные части жидкостного хроматографа представлены на рис.4.41.

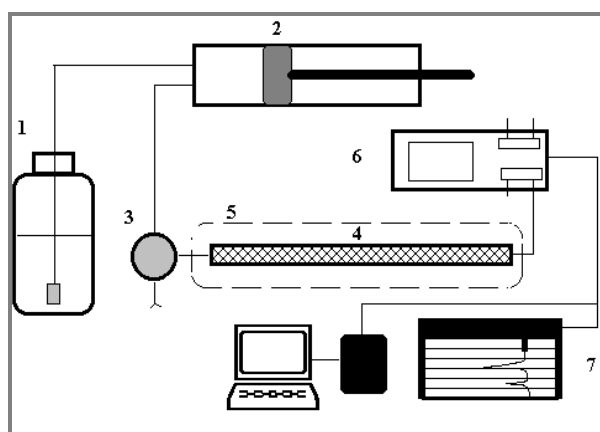


Рис. 4.41. Схема жидкостного хроматографа: 1- резервуар для подвижной фазы, 2- насос, 3- инжектор, 4- колонка, 5- термостат, 6- детекторы, 7- регистрирующая система, 8- компьютер.

Резервуар для подвижной фазы, должен иметь достаточную для проведения анализа вместимость и **устройство для дегазации растворителя**, чтобы исключить образование в колонке и детекторе пузырьков растворенных в элюенте газов.

Насос предназначен для создания постоянного потока растворителя. Его конструкция определяется, прежде всего, рабочим давлением в системе. Для работы в диапазоне 10-500 МПа используют насосы плунжерного (шприцевого) типа. Недостатком их является необходимость периодических остановок для заполнения элюентом. Для простых систем с невысокими рабочими давлениями 1-5 МПа применяют недорогие перистальтические насосы. Элюенты поступают в насос через фильтр, задерживающий пылевые частицы (больше 0,2 мкм). Иногда через элюенты пропускают небольшой ток гелия для удаления растворенного воздуха и предотвращения образования пузырьков в детекторе (особенно в случае водных и полярных элюентов). В аналитических хроматографах для подачи элюента в колонку используют поршневые насосы с системой обратной связи, позволяющие сглаживать пульсацию потока в пределах 1-2% и обеспечивать объемные скорости от 0,1 до 25 мл/мин при давлении до $\sim 3 \cdot 10^7$ Па. В микроколоночной хроматографии объемные скорости потока элюента значительно ниже - 10-1000 мкл/мин. В случае градиентного элюирования используют несколько насосов, которые управляются программатором и подают в камеру смешения 2-3 компонента элюента, оставляя постоянной общую скорость потока. Для введения пробы в колонку, находящуюся под большим давлением, без остановки потока используют специальные микродозировочные краны, связанные с петлей известного объема для исследуемой пробы раствора. Разработаны дозировочные системы с автоматическим отбором и вводом пробы с помощью микродозировочных кранов или шприцов.

Инжектор обеспечивает ввод пробы смеси разделяемых компонентов в колонку с достаточно высокой воспроизводимостью. Простые системы ввода пробы - "stop-flow" требуют остановки насоса и, поэтому, менее удобны, чем петлевые дозаторы, разработанные фирмой Reodyne.

Колонки для ВЭЖХ изготавливают чаще всего из нержавеющей стальной полированной трубки длиной 10-25см и внутренним диаметром 3-5мм.



Рис.4.42. Хроматографические колонки для жидкостной хроматографии

Используют также **стеклянные колонки**, помещенные в металлический кожух; в микроколоночной хроматографии - **набивные металлические колонки** с внутренним диаметром 1,0-1,5мм, **набивные стеклянные микроколонки** диаметром 70-150 мкм и **полые капиллярные колонки** диаметром 10-100 мкм; в препаративной хроматографии - колонки диаметром от 2 до 10см и более. Для равномерного и плотного заполнения колонок сорбентом используют суспензионный метод набивки. Суспензию готовят из сорбента и подходящей органической жидкости, которая подается под давлением до $5 \cdot 10^7$ Па в колонку. Для определения выходящих из колонки разделенных компонентов используют детекторы.

Постоянство температуры обеспечивается **термостатом**.

Детекторы для жидкостной хроматографии имеют проточную кювету, в которой происходит непрерывное измерение какого-либо свойства протекающего элюента. Они должны быть очень чувствительными. Для увеличения чувствительности детектора иногда применяют дериватизацию компонентов смеси после колонки. Для этого с потоком элюента вводят такие реагенты, которые, взаимодействуя с разделенными веществами, образуют производные с более выраженными свойствами, например, сильнее поглощают в УФ или видимой области спектра

или обладают большей флуоресцирующей способностью. Иногда дериватизацию проводят до хроматографического анализа и разделяют производные, а не исходные вещества. Наиболее популярными типами детекторов общего назначения являются **рефрактометры**, измеряющие **показатель преломления**, и **спектрофотометрические детекторы**, определяющие **оптическую плотность растворителя** на фиксированной длине волны (как правило, в ультрафиолетовой области). К достоинствам **рефрактометров** (и недостаткам **спектрофотометров**) следует отнести **низкую чувствительность к типу определяемого соединения**, которое может и не содержать хромофорных групп. С другой стороны, применение рефрактометров ограничено изократическими системами (с постоянным составом элюента), так что использование градиента растворителей в этом случае невозможно.

Регистрирующая система в простейшем случае состоит из дифференциального усилителя и самописца. Желательно также наличие **интегратора**, позволяющего рассчитывать относительные площади получаемых пиков. В сложных хроматографических системах используется **блок интерфейса**, соединяющий хроматограф с **персональным компьютером**, который осуществляет не только сбор и обработку информации, но и управляет прибором, рассчитывает количественные характеристики и, в некоторых случаях, качественный состав смесей. **Микропроцессор** обеспечивает **автоматический ввод пробы**, изменение по **заданной программе состава элюента** при градиентном элюировании, **поддержание температуры колонки**.



Рис. 4.43. Жидкостный хроматограф фирмы "Bruker" и **Jasco**

4.3.6 Расчеты в жидкостной хроматографии

Пример 1

Через колонку, содержащую 5,0г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 – 0,008; 2 – 0,029; 3 – 0,038; 4 – 0,050; 5 – 0,050.

Определить полную динамическую емкость (ммоль/г) катионита.

Решение:

1. Вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 Zn^{2+})$:

$$\frac{(0,050 - 0,008) \times 2 \times 50 \times 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+});$$

$$\frac{(0,050 - 0,029) \times 2 \times 50 \times 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+});$$

$$\frac{(0,050 - 0,038) \times 2 \times 50 \times 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+});$$

$$\frac{(0,050 - 0,050) \times 2 \times 50 \times 1000}{1000} = 0 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+});$$

$$\frac{(0,050 - 0,050) \times 2 \times 50 \times 1000}{1000} = 0 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+}).$$

Всего в пяти порциях раствора поглощено:

$$4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+})$$

Отсюда динамическая емкость катионита для ионов цинка равна:

$$K = 7,50/5 = 1,50 \text{ ммоль } (1/2 Zn^{2+}).$$

4.4 Вопросы для самоконтроля по теме «Газовая и жидкостная хроматография»

- В чем сущность методов хроматографии?
- В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газоадсорбционной хроматографии; б) газожидкостной хроматографии; в) распределительной жидкостной хроматографии; г) осадочной хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии?
- Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
- Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям (элюентам)? Назовите наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостной хроматографии.
- Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?
- Какие устройства используют в качестве дозаторов?
- Каков принцип работы дифференциальных детекторов: а) катарометра; б) термохимического; в) ионизационного (или пламенно-ионизационного); г) селективного (термоионного)?
- Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя? Какие хроматографические колонки применяют для анализа?
- Дать определения следующих понятий: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) приведенный удерживаемый объем; г) общий удерживаемый объем.
- Что такое коэффициент селективности работы колонки? Каково условие количественного разделения двух компонентов смеси?
- В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?
- В чем сущность методов количественного анализа: а) абсолютной калибровки; б) внутренней нормализации; в) внутреннего стандарта?
- В чем сущность ионообменной хроматографии?
- Какие виды жидкостной хроматографии существуют в зависимости от механизма удерживания разделяемых веществ неподвижной фазой ЖХ?
- Какие виды хроматографии существуют в зависимости от способа перемещения вещества?
- Какие вещества используют в качестве адсорбентов? Чем они отличаются?
- Что служит жидкой подвижной фазой- элюентом? Требования к растворителям.
- В чем отличие распределительной хроматографии от адсорбционной хроматографии?
- Перечислите основные части схемы жидкостного хроматографа, их назначение.

- Рассчитать массовую долю в % компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант	Газ	S, мм ²	k
1	Этанол	3524	0,64
	Метанол	13	0,58
2	Метан	207	1,23
	Этан	4	1,15
3	Динитробензол	305	1,22
	Нитробензол	12	1,07

Ответ: вариант 1 – 99,67 %; 0,33 %;
 вариант 2 – 98,26 %; 1,74 %;
 вариант 3 – 96,52 %; 3,48 %.

- Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола.

Ответ: 11 мин

- Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке.

Ответ: 2780

- При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m, мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h, мм	18	37	48	66	83

Для 0.02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю (%) этилового спирта.

Ответ: 3,58 %

- Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант 1

Газ	S, мм ²	k
Бензол	20,6	0,78
Толуол	22,9	0,79
Этилбензол	30,5	0,82
кумол	16,7	0,84

Вариант 2

Газ	S, мм ²	k
о-ксилол	16,7	0,84
м-ксилол	20,3	0,81
п-ксилол	8,5	0,81
этилбензол	30,4	0,82

Ответ: вариант 1-21,95%; 24,72%; 34,17%; 19,16%;
 вариант 2 – 22,52%; 26,40%; 11,05%; 40,03%.

- Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Взято		$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k
	$m_{\text{толуола}}, \text{Г}$	$M_{\text{этилбензола}}, \text{Г}$				
1	12,75	1,25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

Ответ: 1) 8.47 %; 2) 4,70 %; 3) 3,60 %

- Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}} = 1$) и получили следующие результаты:

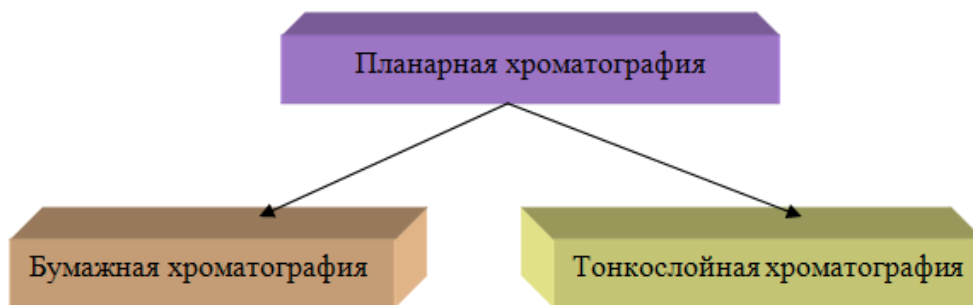
Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди. если молярная масса эквивалента составляет $M(1/2 \text{Cu}^{2+})$.

Ответ: 1,69(1/2 Cu^{2+}) г.

4.5 Планарная хроматография

Планарная хроматография – метод анализа, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в плоском слое сорбента.



В **бумажной** хроматографии в качестве сорбента используется специальная бумага.

В **тонкослойной** хроматографии процессы разделения происходят в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку, или в пленках пористого полимерного материала.

Бумажная и **тонкослойная** хроматографии одинаковы по технике выполнения анализа (рис.4.44.).



Рис.4.44. Техника выполнения планарной хроматографии

4.5.1 Бумажная хроматография

Хроматография на бумаге является ценным методом исследования малых количеств многих органических веществ, особенно, в биохимии и химии природных соединений. Применение этого способа для разделения аминокислот в продуктах гидролиза белков, для изучения смесей различных природных веществ, для установления состава многих сложных реакционных смесей дало такие результаты, которые невозможно было получить другим путем.

Метод был открыт в 1944 году Констаном Гордоном Мартином и Синджем, которые использовали его для анализа смесей аминокислот. Мартин и Синдж впоследствии были удостоены Нобелевской премии за открытие распределительной хроматографии. В течение 10 лет этот метод имел огромное распространение. Однако с 1952 года бумажную хроматографию начал вытеснять новый метод тонкослойной хроматографии. Последний оказался эффективнее благодаря большей скорости эксперимента, пригодности для препаративных целей и более широким возможностям обнаружения. Поэтому сейчас бумажную хроматографию применяют редко.

Хроматография на бумаге или «**бумажная**» хроматография – это один из видов распределительной хроматографии.



Рис 4.45.Бумажная хроматография

Роль **носителя** выполняет специальная бумага для хроматографии или обычная фильтровальная бумага хорошего качества.

Целлюлоза в виде листов бумаги даже в высушенном виде содержит значительное количество связанной воды. Распределение происходит между связанной водой и растворителем, хотя присутствуют и адсорбционные эффекты. Бумага должна быть химически чистой, однородной по плотности, толщине и плотности, обеспечивать определенную скорость движения растворителя и содержать нужное количество неподвижной фазы, где происходит разделение смеси веществ. Бумага может быть модифицирована в соответствии с поставленными задачами. Она может быть изготовлена из стекловолокна. Такая бумага устойчива к коррозионно-активным реагентам и обладает низкой адсорбционной способностью.

Неподвижной жидкой фазой чаще всего служит вода, адсорбированная волокнами фильтровальной бумаги, или другой полярный растворитель.

В качестве **подвижной фазы** применяют полярные растворители, например, бутанол, бензиловый спирт, фенол, крезолы и их смеси.

Таблица 4.5. Подвижные фазы, наиболее часто применяемые в бумажной хроматографии для разделения смесей (неподвижная фаза – вода)

Растворители (подвижная фаза)	Соотношение растворителей	Разделяемые смеси веществ
н-бутанол, уксусная кислота, вода	4:1:5 (по объему)	аминокислоты, углеводы и другие органические вещества
н-бутанол, муравьиная кислота (20%-ный раствор), вода	5:1:1 (по объему)	аминокислоты
этилацетат, пиридин, вода	2:1:2 (по объему)	сахара
н-бутанол, насыщенный аммиаком (1,5 н)	1:1 (по объему)	алифатические кислоты
тетрахлорид углерода, уксусная кислота, вода	5:1:1 (по объему)	алифатические кислоты и их натриевые соли

Существуют также универсальные системы растворителей, пригодные для разделения разнообразных органических соединений.

Например, фенол, насыщенный водой (5:1); бутилацетат, насыщенный водой; петролейный эфир-метанол-вода (2:1:1) и другие.

Способы осуществления бумажной хроматографии

Известны следующие способы осуществления бумажной хроматографии, характеризующиеся разной техникой выполнения: **одномерная, двумерная, круговая и электрофоретическая.**

Одномерная и двумерная хроматография может быть как **восходящей**, так и **нисходящей**.

При **одномерной восходящей хроматографии** (рис.4.46.) вырезают полоску из бумаги и отмечают на ней линию старта на расстоянии около 2 см от нижнего конца бумаги и линию финиша. На линию старта с помощью микропипетки или капилляра наносят каплю анализируемой смеси веществ, рядом - капли свидетелей. Свидетели – это вещества, присутствие которых предполагают в анализируемой смеси. Подготовленную таким образом бумажную полоску помещают в хроматографическую камеру. Роль камеры может выполнять обычный стеклянный цилиндр. На дно камеры наливают растворитель (подвижная фаза), насыщенный неподвижной фазой (вода). Бумагу закрепляют таким образом, чтобы она свободно спадала вниз, не касаясь стенок камеры, а нижний конец был опущен в жидкость.

Следует помнить, что линия старта с нанесенными каплями не должна касаться растворителя. В процессе хроматографирования подвижная жидкость под действием капиллярных сил поднимается вверх по бумаге, разделяя компоненты на отдельные зоны. Так как компоненты смеси движутся с разной скоростью, то они выходят на различном расстоянии от линии старта. Когда фронт растворителя поднимется до линии финиша, пластинку вынимают из камеры, сушат и проявляют. Чаще всего проявление осуществляют с помощью веществ, которые образуют окрашенные соединения с компонентами смеси. Полоску бумаги опрыскивают раствором соответствующего реагента.

Качественно определить вещества на хроматограмме можно по люминесценции в УФ-свете.

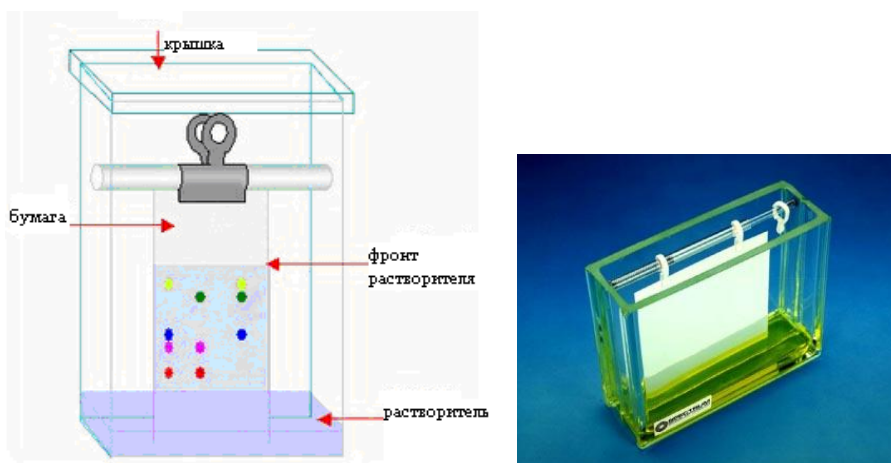


Рис.4.46. Восходящий вариант бумажной хроматографии

Методом восходящей хроматографии можно провести анализ смеси катионов (рис.4.47.)

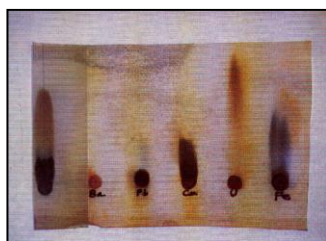


Рис.4.47. Схема разделения ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}

Одномерную нисходящую хроматограмму можно получить, изменив методику проведения анализа. Подвижный растворитель, насыщенный неподвижным растворителем, наливают в кювету, закрепленную в верхней части камеры. На дно камеры помещают бюкс с неподвижным растворителем, насыщенным подвижным растворителем. Это необходимо для того, чтобы предотвратить испарение растворителя с бумаги. На полоску бумаги на расстоянии 5 см от верхнего края наносят капли растворителя и свидетелей. Бумагу высушивают. Затем верхний край полоски бумаги погружают в верхнюю кювету с подвижной фазой. Под действием

капиллярных сил и сил тяжести растворитель перемещается вниз по полоске. Хроматографирование заканчивают, когда фронт растворителя достигнет нижнего края бумаги. Проявление хроматограммы осуществляют по аналогии с восходящим методом.

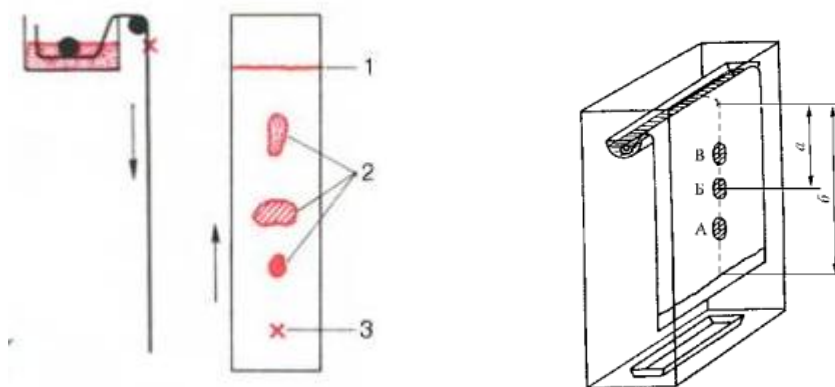


Рис. 4.48. Вариант нисходящей хроматографии: 1 – фронт растворителя, 2 – разделенные вещества, 3 – место нанесения образца.

В том случае, когда сложную смесь нельзя разделить с помощью одного растворителя, применяют последовательно два растворителя с различными коэффициентами распределения. Для этого вырезают из бумаги квадрат (20x20, 30x30, 40x40 см). В левом углу на расстоянии 5см от края наносят капли исследуемых веществ. После высушивания бумагу помещают в камеру, опуская нижний конец в растворитель. Проводят хроматографирование по восходящему методу. После достижения растворителем верхнего края бумаги процесс прекращают. Бумагу высушивают. Затем, повернув её на 90° против часовой стрелки, помещают во вторую камеру с другим растворителем. Опять проводят хроматографирование по восходящему методу. Хроматограмму после завершения процесса высушивают второй раз и проявляют. Получают **двумерную хроматограмму** (рис.4.49.)

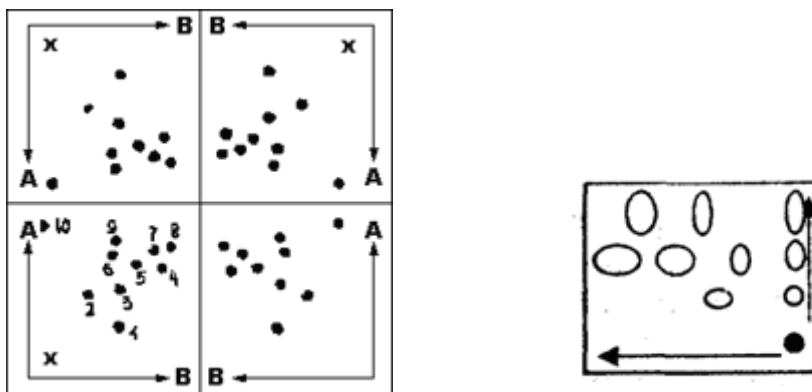


Рис. 4.49. Двумерная хроматограмма:

↑ - направления движения растворителей, ● –стартовое пятно, ○ - пятна разделившихся веществ.

Вместо обычных пятен на бумаге можно получить концентрически расположенные кольца. Это достигается путем **круговой (радиальной) бумажной хроматографии** (рис.4.50.).

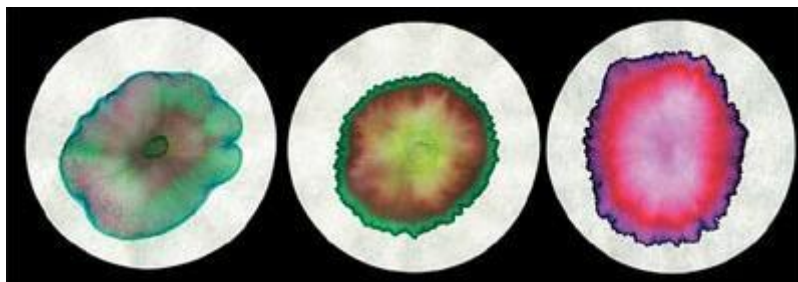


Рис.4.50. Разделение при помощи радиальной хроматографии пигментов чернил.



Рис.4.51. Исследование набора бумажных хроматограмм промышленных красителей

Для её получения из бумаги вырезают круг нужного диаметра. В центр круга наносят каплю исследуемого раствора. Пятно высушивают на воздухе или в эксикаторе. Когда пятно высохнет, на круге вырезают небольшую полоску (фитиль). Полоску отгибают, круг помещают на чашку Петри с налитым в неё растворителем (насыщенная подвижная фаза) (рис.4.52.) Сверху круг накрывают второй чашкой Петри. Скорость поступления растворителя в центр круга можно регулировать шириной фитиля.

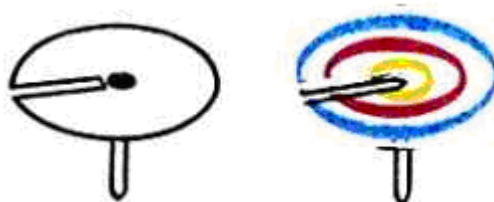


Рис.4.52. Подготовка бумажного круга для хроматографии

Для проявления хроматограммы на бумаге обычно применяют полярные растворители, насыщенные водой, или их смеси.

Качественная и количественная оценка хроматографического разделения на бумаге

Для оценки способности разделения веществ на бумаге используют коэффициент R_f – отношение расстояния от центра пятна на бумаге (x) до линии старта к расстоянию, пройденному растворителем (x_f) от линии старта до линии финиша.

$$R_f = x / x_f$$

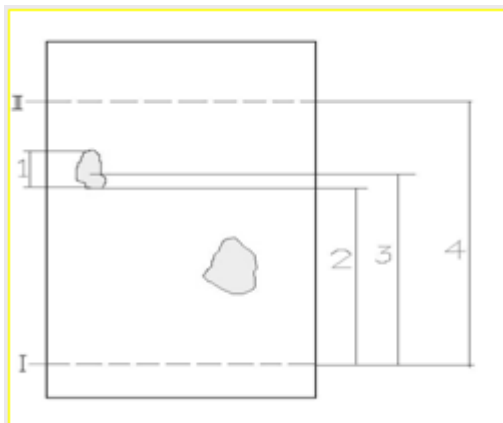


Рис.4.53. Хроматограмма и её характеристики: I – линия старта; II – линия фронта; 1 – длина пятна; 2 – отрезок от линии старта до пятна; 3 – отрезок от линии старта до центра пятна – x_1 ; 4 – отрезок от линии старта до линии фронта – x_f .

Чем больше различие в значениях R_f разделяемых веществ, тем лучше они разделяются. Коэффициент R_f зависит от многих факторов: **природы носителя, хроматографируемых веществ, растворителей и условий проведения эксперимента**. Для однотипных веществ при постоянных условиях эксперимента величина R_f **остается относительно постоянной и может служить для идентификации веществ**. По возможности нужно проводить хроматографирование «со свидетелями». Для этого на одной полосе бумаги, рядом с местом нанесения исследуемого раствора помещают по одной капле растворов чистых веществ, которые предположительно могут входить в состав смеси. После хроматографирования **сравнивают расположение полученных пятен**. Если пятно вытянуто и имеет длинный «хвост», то это говорит о том, что вещество частично изменилось в ходе хроматографирования или его концентрация на старте велика. Для устранения этого явления, необходимо предварительно установить оптимальную концентрацию вещества на старте, при которой образуются ясно видимые пятна хорошей формы.



Рис.4.54. Хроматограмма хлорофилла на бумаге

Количественный анализ проводят непосредственно на хроматограммах или после отделения вещества хроматографических зон от целлюлозной основы. В первом случае компоненты определяют с помощью сканирующей денситометрии, флуориметрии, фотометрии или по размеру хроматографических зон, а также активационными методами. Для определения площади пятен их предварительно вырезают. Пределы обнаружения веществ в зонах по окрашенным производным составляют 0,1-10 мкг, флуориметрическим методом 10^{-3} - 10^{-2} мкг, активационным методом 10^{-4} - 10^{-10} мкг. Отделение компонентов от целлюлозной основы

осуществляют экстрагированием, сжиганием бумаги или кипячением ее в смеси кислот. Затем компоненты определяют любым подходящим методом, обычно спектрофотометрическим, титриметрическим или кинетическим. Погрешность количественного анализа не превышает 10%.

С помощью бумажной хроматографии можно разделить и проанализировать практически все классы химических соединений, в том числе аминокислоты, сахара, стероиды. Кроме того, бумажная хроматография в сочетании с двумерным электрофорезом используется как микропрепаративный метод разделения природных веществ, в частности пептидов.

Достоинства бумажной хроматографии: возможность разделения малых количеств веществ (0,001-1 мкг), высокая чувствительность, простота аппаратуры.

Недостаток метода: сильное размывание хроматографических зон, связанное с неоднородностью бумаги. Вследствие этого для разделения сложных смесей веществ необходимо использовать листы длиной около 1м. Это приводит к увеличению длительности эксперимента (для двумерной бумажной хроматографии до 15-20 ч) и большому расходу растворителя.

4.5.2 Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – метод анализа смесей жидких или твердых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) фазе и элюенту – подвижной фазе. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой - тем медленнее оно двигается по пластине. Тонкослойная хроматография первоначально была разработана для разделения липидов. Метод открыт в 1938 году Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер. Открытие метода совершило коренной переворот в химическом анализе.



Рис.4.55. Н. А. Измайлов

Преимуществом тонкослойной хроматографии перед хроматографией на бумаге является **скорость выполнения эксперимента**, на который требуется обычно 10-30 минут. Кроме того, этот способ отличается **значительно большей чувствительностью**, что особенно важно для качественного анализа сложных смесей. Тонкослойная хроматография позволяет обнаруживать до ~0,5 % массовых примесей. Бумага может быть изготовлена только из материалов на основе целлюлозы. Это не позволяет применять ее для разделения неполярных веществ.

Тонкослойная хроматография позволяет использовать любой материал, который можно тонко измельчить и получить затем однородный слой. Это могут быть неорганические вещества, например силикагель, окись алюминия, диатомовая земля и силикат магния, а также органические вещества, в частности целлюлоза, полиамиды и порошок полиэтилена. Важным является то, что **возможность широкого выбора сорбента и проявляющего растворителя** дает возможность легко подобрать оптимальные условия и использовать их, если нужно, при последующей хроматографии на колонке.

В методе ТСХ разделение смеси происходит в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. В **основу метода** заложены явления **сорбции-десорбции**. Использование различных сорбентов, позволяет значительно расширить и улучшить этот метод.

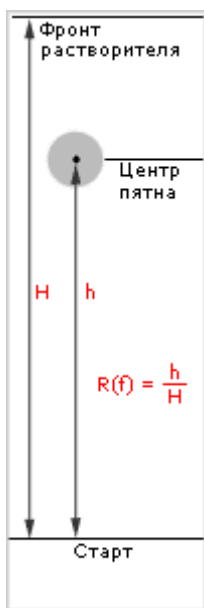
Современная пластинка ТСХ представляет собой основу из стекла, алюминия или полимера. Наибольшее распространение получили пластины на основе алюминиевой фольги или полимеров. Для закрепления сорбента применяют, гипс, крахмал, силиказоль и другие, которые удерживают зерна сорбента на подложке. Толщина слоя может быть различна (>100 мкм), но

самый важный критерий - слой должен быть равномерный по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

ТСХ применяют для разделения и анализа как органических, так и неорганических веществ. Этим методом можно разделить практически все неорганические катионы и многие анионы, близкие по свойствам ионы благородных металлов, лекарственные и наркотические средства, пестициды, аминокислоты, липиды, алкалоиды. С помощью ТСХ удобно анализировать малые количества веществ, оценивать чистоту препаратов, контролировать технологические процессы и состав сточных вод, предварительно подбирать условия для колоночной хроматографии.

Главной количественной характеристикой метода аналогично бумажной хроматографии является время удерживания **R_f** (рис.4.56.)

R_f – коэффициент удерживания (время удерживания) - отношение расстояния, пройденного определяемым веществом **h** к расстоянию, пройденному подвижной фазой – элюентом **H**.



$$R_f = \frac{h}{H}$$

Для пятен, имеющих правильную симметричную форму, величину **h** определяют по положению центра пятна, для несимметричных пятен – по положению максимума интенсивности. **R_f** является характеристикой природы определяемого соединения, зависит от сорбента и растворителя, используемых для разделения. Для надежности идентификации веществ, при определении **R_f** часто используют "свидетели". Для этого на пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют стандартные вещества, так называемые "свидетели". В последнем случае определяют относительный коэффициент удерживания **R_{отн}** по формуле:

$$R_{отн} = \frac{R_i}{R_f}$$

Рис.4.56.
Количественные характеристики хроматограммы

где **R_f(i)** – время удерживания i-того компонента; **R_f(станд)** – время удерживания стандартного вещества.

Сорбенты тонкослойной хроматографии

Наиболее распространенным сорбентом является силикагель.

Силикагель - гидратированная кремниевая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующим высушиванием образовавшегося золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости обычно 5-20 мкм. Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров служит группы -ОН. Он легко сорбирует на своей поверхности воду и образует водородные связи.

Оксид алюминия является слабо основным адсорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на оксиде алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием. Её проводят, выдерживая пластину в сушильном шкафу при температуре 100-150 °С. Адсорбционная емкость оксида алюминия низкая, по сравнению с силикагелем.

Кизельгур - адсорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Кремнекислый магний - менее полярный сорбент, чем силикагель. Обычно его используют в случаях, когда адсорбенты с большей полярностью не дали эффективного разделения.

Целлюлоза очень эффективна для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой, в основном, шарики целлюлозы диаметром до 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом. Однако, как и в бумажной хроматографии, подъем фронта растворителя на целлюлозе происходит очень медленно. Указанные **сорбенты** могут **быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств**. К модификации относятся, например, пропитка сорбентов реактивами, создание пластин с обращенной фазой. Именно разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяют использовать ТСХ для хроматографирования огромного числа веществ.

Растворители (элюенты) тонкослойной хроматографии

В тонкослойной хроматографии в качестве подвижной фазы - элюента - используют либо чистые вещества (этилацетат, бензол и т.п.), либо смеси веществ (системы) в определенном соотношении. Растворители должны легко удаляться после проведения анализа. Поэтому растворители, имеющие высокую температуру кипения, не применяют в ТСХ. Выделяемые вещества не должны взаимодействовать с элюентом или разрушаться в его присутствии. Элюент подбирают таким образом, чтобы пятно целевого компонента выходило с R_f не более 0,5-0,6 и было хорошо отделено от примесей ($\sim 0,1 R_f$). Если на старте остались вещества ($R_f = 0$), то следует сменить элюент и проанализировать состав этой смеси уже с другим элюентом. Иногда целевое вещество может "сидеть на старте". Если под действием растворителей различной полярности: вещество не сдвигается со старта или двигается с фронтом растворителя, то следует перейти к другому сорбенту. **Пример 1:** $R_f = 0$, так ведут себя высоко полярные вещества (ионные жидкости, амины) на силикагеле или неполярные вещества на сорбентах с обращенной фазой. **Пример 2:** $R_f = 1$, так ведут себя неполярные вещества на силикагеле или высоко полярные вещества (ионные жидкости, амины) на сорбентах с обращенной фазой.

Подготовка пластин перед проведением анализа

Перед использованием пластины для ТСХ необходимо предварительно подготовить. Это связано с тем, что адсорбенты пластин при хранении поглощают из воздуха не только влагу, но и другие вещества. Если использовать неподготовленные пластины, то в процессе хроматографирования появляется фронт "загрязнений", который может мешать определению веществ, имеющие большие значения R_f . Некоторые вещества, например, вода, могут изменять состав подвижной фазы, что ведет к получению других значений R_f .

Предварительная подготовка пластин заключается в **пропитке пластин чистым растворителем** на всю высоту пластинки (метанол, бензол, диэтиловый эфир) и **последующей сушке** пластины в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С в течении 0,5-1 часа. Таким способом можно подготовить сразу несколько пластин, которые при хранении в сухом герметичном сосуде сохраняют свои свойства несколько месяцев.

Техника проведения тонкослойной хроматографии

Нанесение исследуемого вещества на пластину влияет на получаемые результаты хроматографирования. Исследованию обычно подвергаются либо жидкие вещества, либо растворы твердых веществ без предварительной подготовки проб. На результаты разделения оказывает большое влияние **концентрация наносимых веществ**. В ТСХ принято использовать

растворы с концентрацией вещества **около 1%**. Однако чувствительность метода позволяет определять вещества с гораздо меньшими концентрациями. Если в исследуемом веществе общая концентрация компонентов неизвестна или известна концентрация, но такого типа вещества еще не хроматографировали, то нужно предварительно определить, какое количество исследуемого раствора достаточно для качественного анализа.

Для этого на пластину ТСХ нужно нанести несколько пятен хроматографируемого раствора. Пятна должны быть одного размера, но содержать разные количества анализируемого вещества, например, 1, 2, 5мкл. При правильно подобранной концентрации форма пятен разделенных веществ такая же, как и форма капли, нанесенной на линии старта. Если пятна имеют большие размеры, чем пятно на старте, то нанесенная концентрация слишком велика. Появление "хвостов", неправильная форма разделенных пятен на пластинке могут свидетельствовать как о высокой концентрации вещества, так и неправильно подобранной хроматографической системе, а также химическом взаимодействии разделяемых компонентов. Если вещества слишком мало, то пятно может не проявиться.

Типовая хроматограмма, полученная методом ТСХ, представлена на рис. 4.57.

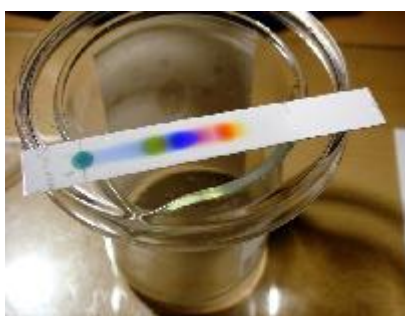


Рис.4.57. Хроматограмма чернил в тонком слое

Правильный **подбор количества нанесенного вещества и системы растворителей** дает возможность **полного разделения** на одной пластинке **до десяти компонентов** в исследуемых веществах. Удобно наносить образцы на специальном столике с трафаретами и подогревом. Каплю анализируемого вещества наносят на "**линию старта**", которую отмечают **на расстоянии 1-2см от нижнего края пластинки**, с помощью микрошприца или градуированного капилляра. **Размер наносимого стартового пятна не должен превышать 2-3мм**. Это связано с тем, что при большем размере пятна, происходит изменение формы под действием физических сил. Кроме того границы разделенных компонентов могут перекрываться. **Расстояние между наносимыми пятнами должно быть около 2см**.

При нанесении капли поверхность сорбента не должна разрушаться, так как это может повлиять на качество разделения. Капля должна наноситься касанием иглы или капилляра о слой сорбента, а не надавливанием. На размер образующегося пятна влияет не только количества наносимого раствора, но и полярность растворителя и его температурные характеристики. Так при нанесении одного и того же вещества в различных растворителях, образовавшееся пятно, в котором в качестве растворителя использовали метанол будет больше, чем пятно от раствора его в хлороформе.

После нанесения исследуемых веществ на пластинку, необходимо добиться полного удаления растворителей. Даже небольшое содержание растворителя в исследуемом веществе может повлиять на процесс разделения. **Удаление растворителей** обычно проводят сушкой пластин на воздухе в течение 5-10 мин, либо в сушильном шкафу. Подогрев подложки делает испарение растворителей интенсивным, при этом размер пятна также уменьшается.

Затем пластинку помещают в **камеру для хроматографирования**, на дно которой предварительно наливают небольшое количество растворителя (подвижная фаза). Если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил. То такая хроматография называется восходящей. По мере продвижения растворителя происходит **разделение анализируемой смеси веществ** в зависимости от их средства к адсорбенту.

После окончания разделения **пластинку с адсорбентом вынимают из камеры, отмечают фронт растворителя и обрабатывают специальными реагентами** для обнаружения пятен, например, серной кислотой, йодом. Хроматограмма эфирных масел после обработки проявителем (ванилин) представлена на рис. 4.58.

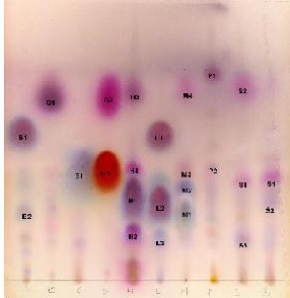


Рис. 4.58. Хроматограмма 10 эфирных масел, проявление ванилином.

Таким образом, для проведения ТСХ необходимо:

Нанести анализируемую смесь (0,5 – 5,0 мкл) и стандартные вещества на линию старта

- Подготовить хроматографическую пластинку
- Поместить пластинку в герметичную хроматографическую камеру с растворителем (элюентом)
- После достижения элюентом линии финиша извлечь пластинку из камеры, высушить растворитель
- Проявить хроматограмму известными методами

Процесс хроматографирования по стадиям и во времени представлен на рис. 4.59.

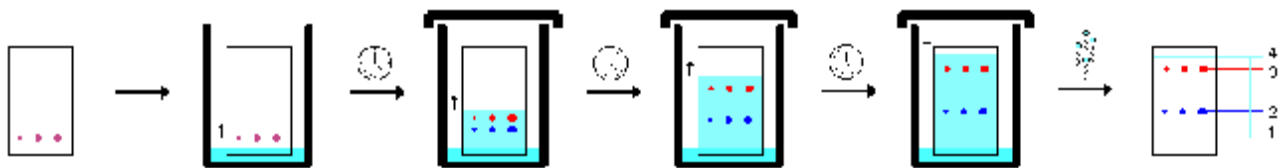


Рис.4.59. Основные стадии ТСХ смеси двух компонентов.

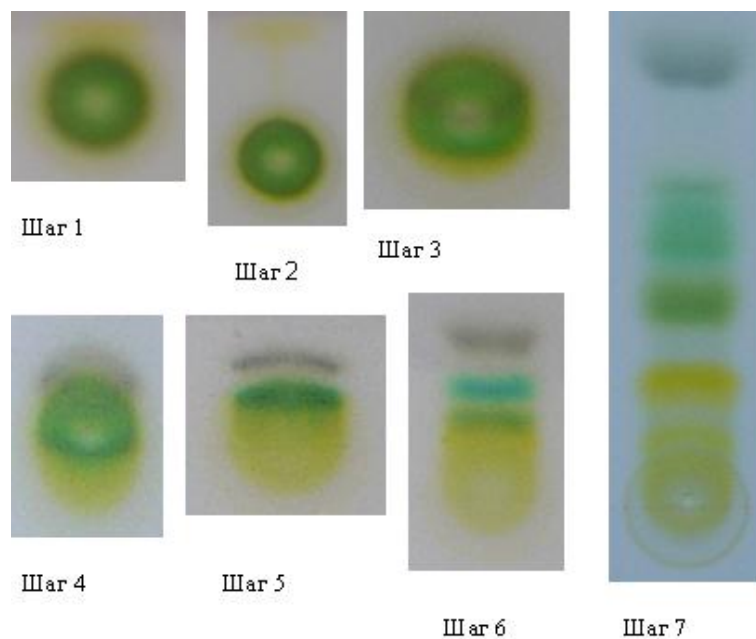


Рис.4.60. Развитие процесса хроматографирования во времени

Методы качественного и полуколичественного анализа в тонкослойной хроматографии

Качественный анализ осуществляют сравнением времен удерживания пятен, полученных при хроматографировании смеси веществ, и времен удерживания стандартных веществ-свидетелей.

Метод определения площади пятна. После обработки пятен проявляющим реагентом определяют их площади. По площади можно судить о содержании какого-либо компонента в смеси. Сущность метода заключается в сравнении размера пятна (а также сопоставлении их интенсивностей) с размерами серии пятен этого же вещества с известными концентрациями (стандартные растворы). На пластинку наносят серию растворов стандарта с известными концентрациями вещества. Получают хроматограмму с пятнами разной площади, которая пропорциональна концентрации.

Строят калибровочный график в координатах: $S_{\text{пятна}} = f(C_{\text{вещества}})$.

Затем хроматографируют анализируемую смесь веществ. Из хроматограммы находят площадь соответствующего пятна. По калибровочному графику определяют концентрацию вещества. Метод является полуколичественным. Прост в исполнении, обеспечивает правильность определения 5-10% при содержании вещества в смеси 1-5 мкг.

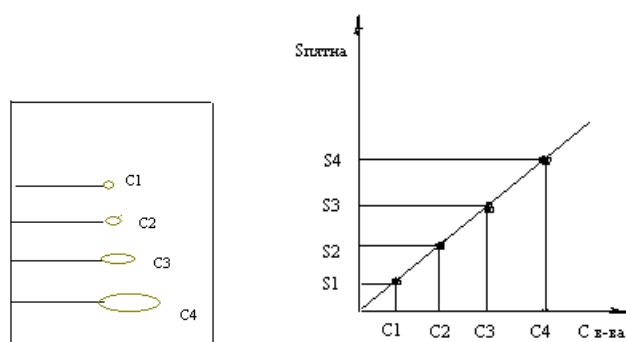


Рис. 4.61. Полуколичественный метод определения концентрации вещества с использованием калибровочного графика

Необходимость получения более достоверного результата количественного определения привела к использованию **инструментальных методов**.

Метод элюирования. Этот метод заключается в том, что пятна разделенного вещества смывают с сорбента растворителем и определяют его концентрацию другими методами, например, фотометрическим или полярографическим. Это достаточно точный метод, но только при условии количественного выделения разделенного вещества. Из-за высокой трудоемкости метод используется достаточно редко и неприемлем при большом количестве исследуемых образцов.

Фотографический метод определения заключается в фотографировании пластинок с разделенным веществом после обработки проявителем и дальнейшим определением степени почернения пятен с использованием денситометров.

Радиографический метод аналогичен фотометрическому методу. Отличием является то, что определяется почернение пластинки, вызванное излучением разделенного вещества. Этот метод используется только при определении веществ с мечеными атомами.

Фотоденситометрический метод может быть использован без выделения вещества с пластинки и основан на определении не только площади пятна, но и его интенсивности. Это наиболее точный метод определения концентрации веществ, так как позволяет при использовании калибровочных графиков, проводить достаточно точные количественные

определения всех разделенных веществ (до 2-10%) непосредственно на пластинке за короткий промежуток времени.

4.5.3 Аппаратура для проведения тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Пластины (марки Sorbfil) предназначены для проведения анализа веществ методом ТСХ.

Пластины выпускают на полимерной (полиэтилентерефталат) или алюминиевой подложке с нанесенным рабочим слоем фракционированного сорбента толщиной 90 -120 мкм. Рабочий слой закреплен на подложке с помощью специального связующего вещества. Толщина слоя сорбента на одной пластине отличается на ± 5 мкм. Для медико-генетических исследований пластины выпускают с рабочим слоем сорбента толщиной 160 мкм.

Трафарет (рис.4.62.) предназначен для **предварительной разметки хроматографических пластин** или **прямого нанесения проб** на пластины через специальные отверстия. Нижний ряд отверстий обеспечивает стартовую линию на расстоянии 10мм от нижнего края пластин, а верхний - 15мм. Крайние отверстия выполнены на расстоянии 10мм от правого и левого срезов пластин. Расстояние между отверстиями в ряду 5мм. Размер трафарета: 105x100 мм.

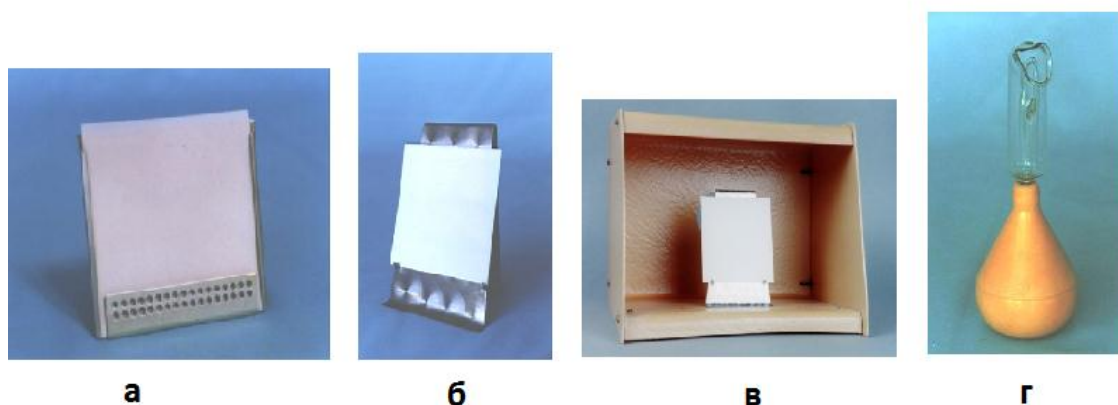


Рис.4.62. Аппаратура тонкослойной хроматографии:

а – трафарет; б – установочный столик; в – камера; г – пульверизатор.

Установочный столик предназначен для размещения хроматографических пластин при нанесении на них обнаруживающего

Камера предназначена для безопасного нанесения на хроматографические пластины обнаруживающего реагента. При опрыскивании пластины, размещенные на установочном столике, помещают в камеру. Для присоединения камеры к вытяжной вентиляции в ее задней стенке вырезано отверстие. Изготовлена камера из материала, устойчивого к агрессивным средам.

Пульверизатор предназначен для нанесения на хроматографические пластины обнаруживающего реагента. Стекланный распылитель пульверизатора совмещает в одном корпусе эжекционную систему и емкость для раствора.



Рис.4.63. Нагревательное устройство для подогрева пластин ТСХ

Нагревательное устройство (рис.4.63.) предназначено для подогрева пластин на разных стадиях анализа. На стадии нанесения проб и стандартных растворов подогрев пластин до

заданной температуры обеспечивает получение компактного пятна и, соответственно, повышает эффективность и четкость разделения.

Для системного нанесения проб устройство снабжено съемной линейкой с пазами шагом 10мм.

Пипетки капиллярные с делениями (рис.4.64.) предназначены для дозирования жидкостей при приготовлении рабочих растворов. Объем дозируемой жидкости до 0,1 - 0,2 мл.

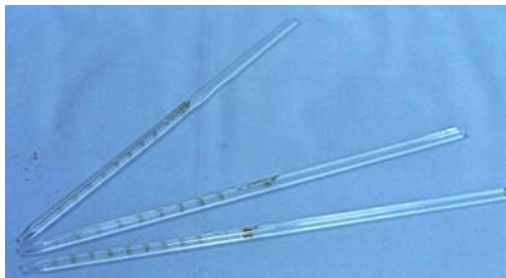


Рис.4.64. Пипетки капиллярные для приготовления рабочих растворов

Камеры (рис.4.65.) предназначены для проведения процесса хроматографирования пластин ТСХ после нанесения на них проб анализируемых веществ и стандартных растворов.



Рис.4.65. Камеры для хроматографирования

Камеры изготовлены из химически стойкого стекла двух типоразмеров: под пластины 10x10см и под пластины 15x15см. Камеры имеют разделительный выступ на дне для фиксации пластин и экономии элюента. Камеры оснащены пришлифованной крышкой.

Микрошприцы (рис.4.66.) служат для нанесения на пластины стандартных растворов и проб анализируемых веществ. Для качественного нанесения проб игла имеет прямой шлифованный срез. Вместимость шприца 10 мкл.



Рис.4.66. Микрошприцы для ТСХ

Облучатель (рис.4.67.) предназначен для обнаружения нанесенных на специальные пластины различных химических веществ по их флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением с длиной волны 254 и 365 нм. Определение возможно также по их затемнению на светящемся слое сорбента пластины с флуоресцентным индикатором на 254 или 365 нм.



Рис.4.67. Облучатель (УФ) хроматографический для обнаружения веществ

Используют для анализа лекарственных препаратов, пестицидов, наркотиков в сырье и продуктах его переработки, в крови и биологической жидкости человека.

Прибор для обработки пластин ТСХ проявляющей жидкостью методом погружения обеспечивает четкость проявления хроматографических зон и равномерность окраски фона пластины после обработки (по сравнению с методом опрыскивания) и рекомендуется при количественных расчетах хроматограммы.



Рис.4.68. Прибор для обработки пластин ТСХ проявляющей жидкостью

Аппликатор (рис.4.69.) предназначен для **полностью автоматического нанесения проб на пластину ТСХ** в виде точек или штрихов. Нанесение производится с помощью шприца, приводимого в действие шаговым двигателем, бесконтактно с помощью распыления сжатым воздухом. В процессе нанесения пластина ТСХ может подогреваться. Это обеспечивает компактное нанесение точек и штрихов (толщина штриха на старте от 0,5 до 0,7мм). Аппликатор предназначен для нанесения 10 проб. Промывка шприца и забор проб производятся автоматически. Задание программы и управление работой аппликатора производится с помощью персонального компьютера.



Рис.4.69. Аппликатор ТСХ

Денситометр — прибор для измерения степени затемнения (оптической плотности) фотографических материалов. Используется в фотографии и кинопроизводстве для проверки светочувствительных материалов, в полиграфии для определения цветовых несоответствий

тиражного оттиска. Специализированные денситометры применяют в рентгеновской дефектоскопии для слежения за качеством рентгеновских снимков контролируемых объектов.

Денситометр предназначен для расчета параметров и количественной оценки в тонкослойной хроматографии. Применение денситометра значительно расширяет возможности тонкослойной хроматографии. Простота конструкции, легкость работы, достаточно высокая точность результатов (погрешность 3-10%) ориентированы на лаборатории любого уровня.

Денситометр может рассчитывать любую хроматограмму, видимую в дневном или ультрафиолетовом свете с длинами волн 365 и 254 нм.



Рис.4.70. Денситометр

В состав денситометра входят:

- осветительная камера (дневной свет, ультрафиолетовый, спектр излучения 254 и 365 нм);
- видеокамера цветная;
- блок ввода видеоизображения;
- компьютер;
- сканер;
- принтер;
- программа оценки и расчета параметров хроматографии.

Каждая составляющая часть денситометра может быть использована самостоятельно, с учетом ее функционального назначения. Денситометр, используя изображения хроматограмм, позволяет произвести расчет процентного состава веществ в смеси и концентрации вещества в пробе.

Пластины ТСХ размером до 150x150 мм закрепляют на столике и помещают в осветительную камеру. Изображение хроматограммы на пластине, видимое в дневном или ультрафиолетовом свете, с помощью видеокамеры, закрепленной на осветительной камере, через блок ввода изображения передается на компьютер, записывается и затем обрабатывается оператором по программе.

Осветительная камера представляет собой металлический корпус, непрозрачный для внешних источников света. Предметный столик вынимается из камеры и вставляется в нее через расположенное на передней стенке камеры окно, закрываемое дверкой.

В верхней части корпуса установлены ультрафиолетовые лампы с длинами волн 254 и 365 нм. Свет от этих ламп попадает на пластину через светофильтры, выделяющие свет с длиной волны 254 нм и прозрачные для света с длиной волны 365 нм. Для записи хроматограмм, которые видны в дневном свете, целесообразно использовать планшетный сканер. Ввод, захват и запись изображения производится с помощью специализированных программ. Денситометр производит расчет видеоизображения пластины с построением хроматограммы (аналоговой кривой) по отклонению яркости пятен от яркости фона пластины с последующим нахождением пиков на этой кривой и расчетом их площади (количественным расчетом полученной

хроматограммы). При расчете исходят из положения, что размеры и яркость пятна (по отношению к фону пластины) определяются количеством вещества в пятне.



Рис.4.71. Денситометр для расчета параметров и количественной оценки тонкослойной хроматографии

Денситометры измеряют интенсивность поглощения электромагнитного излучения при сканировании хроматографической пластинки.

В результате регистрируется хроматограмма. Форма хроматограммы такая же, как в газовой и жидкостной хроматографии (рис.4.72.).

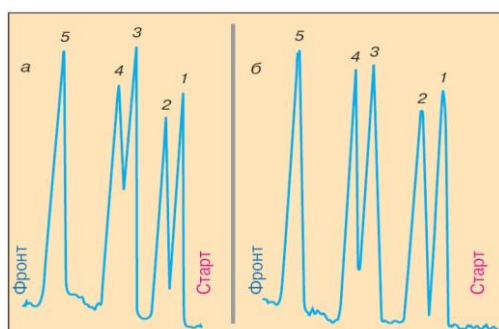


Рис.4.72. Хроматограммы гербицидов: небурона (1), диурона (2), хлортолуруна (3), хлороксурона (4) и метоксурона (5) после однократного (а) и двукратного (б) элюирования (фотометрическое детектирование $\lambda = 254$ нм).

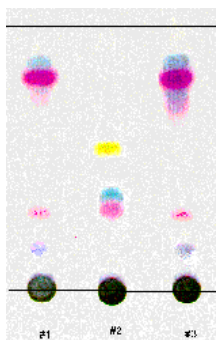


Рис.4.73. Типовая хроматограмма ТСХ без обработки с помощью денситометра

На рис. 4.73. для сравнения приведена хроматограмма без обработки с помощью денситометра.

Применение денситометров растет, отсюда - чувствительность и, следовательно, точность определения концентрации разделенных веществ методом ТСХ повышается и приближается к точности высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

4.5.4 Вопросы для самоконтроля по теме «Планарная хроматография»

- В чем отличие бумажной хроматографии от тонкослойной хроматографии?
- Что такое носитель, неподвижная фаза, подвижная фаза? Какие требования к ним предъявляются?
- Перечислите способы осуществления бумажной хроматографии, кратко охарактеризуйте их.
- Каким образом можно провести качественный анализ с помощью бумажной хроматографии?
- Перечислите преимущества тонкослойной хроматографии?
- Каким образом можно провести качественный и количественный анализ методом ТСХ? Что такое время удерживания? Как его рассчитать для симметричных и несимметричных пятен?
- Основные этапы проведения метода ТСХ и их особенности.
- Назовите основные элементы оборудования, необходимые для проведения ТСХ.
- Перечислите области использования методов ТСХ и бумажной хроматографии.

5 РЕФРАКТОМЕТРИЯ

5.1 Теоретические основы рефрактометрии

Рефракция – явление преломления световых лучей на границе раздела двух различных оптических сред.

Рефрактометрия (от «referactus» (лат) – преломленный и «μετρέω» (греч) – измеряю – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее *показателя преломления* n с использованием специального прибора *рефрактометра*).

Рефрактометрия применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ.

Показатель преломления n (refractive index, RI) – это отношение скорости распространения света в воздухе $V_{\text{воздух}}$ к скорости распространения света в испытуемом веществе (растворе) $V_{\text{р-р}}$:

$$n = \frac{V_{\text{воздух}}}{V_{\text{р-р}}}$$

Для жидкостей и твердых тел показатель преломления n обычно определяют относительно воздуха, а для газов – относительно вакуума.

Скорость распространения света в разных оптических средах различна. Чем выше оптическая плотность среды, тем ниже в среде скорость света (рис.5.1.). Именно этим обстоятельством объясняется явление преломления света, то есть отклонения световых лучей от первоначального направления на границе раздела двух оптически разных сред.



В вакууме
299 792 км/с

В воздухе
299 710 км/с

В воде
225 000 км/с

В сапфире
170 000 км/с

Рис. 5.1. Скорость света в различных средах.

Чистое вещество обладает определенным показателем преломления – это его физическое свойство. Показатель преломления n зависит от следующих факторов:

- природы вещества (разные вещества преломляют свет не одинаково, см. таблицу 5.1.);
- температуры (табличные значения показателей преломления приведены для показателей, измеренных при 20°C);

- давления (для газообразных систем; табличные значения показателей преломления газов приведены для показателей, измеренных при нормальном давлении, равном 101 325 Па);
- концентрации раствора (чем выше концентрация раствора, тем больше показатель преломления; рис. 5.2.);
- длины волны падающего света (стандартная длина волны для табличных значений показателей преломления равна 589,3 нм. Это желтая линия в спектре натрия – линия D (рис. 5.3.).

Вещество	Показатель преломления n_D^{20}
Вакуум	1,0000
Вода	1,332986
Глицерин	1,4729
Бензол	1,5000
Кремний	4,0100

Таблица 5.1. Показатели преломления различных сред.

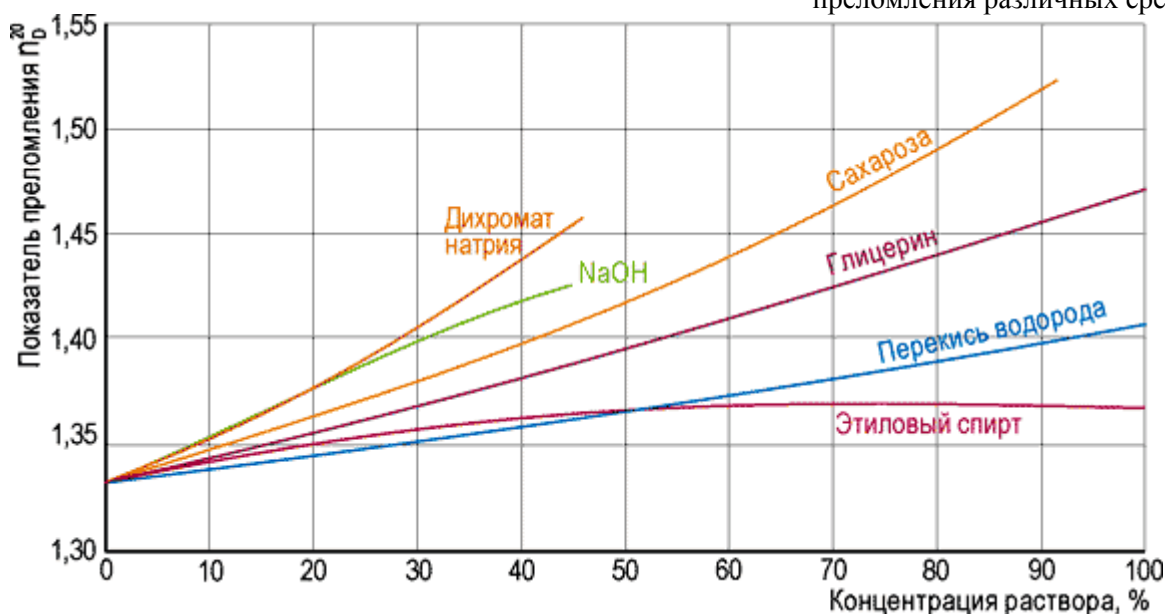


Рис. 5.2. Зависимость показателя преломления от концентраций некоторых веществ.

При увеличении температуры на 1°C для большей части жидкостей показатель преломления уменьшается примерно на 0,0015. Поэтому при рефрактометрическом анализе измерения показателей преломления должны проводиться при одной и той же температуре.

Показателю преломления придают два индекса: верхний, обозначающий температуру, и нижний – длину волны. Так, n_D^{20} означает, что измерение выполнено при 20°C и длине волны желтой линии D в спектре натрия, равной 589,3 нм.

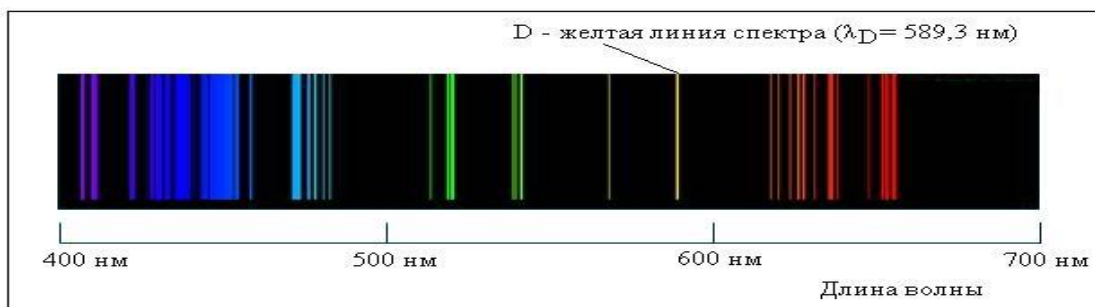


Рис. 5.3. Спектр натрия.

Зависимость показателя преломления n от длины волны падающего света называется дисперсией света (от «dispergere» (лат) – рассеянный).

В качестве меры дисперсии принята разность показателей преломления для спектральных линий водорода С ($\lambda_C = 656,3$ нм) и F ($\lambda_F = 486,1$ нм), охватывающих среднюю часть спектра (рис. 5.4). Линия С – красная линия в спектре водорода. Линия F – синяя линия в спектре водорода. Разность ($n_F - n_C$) называется *средней дисперсией*.

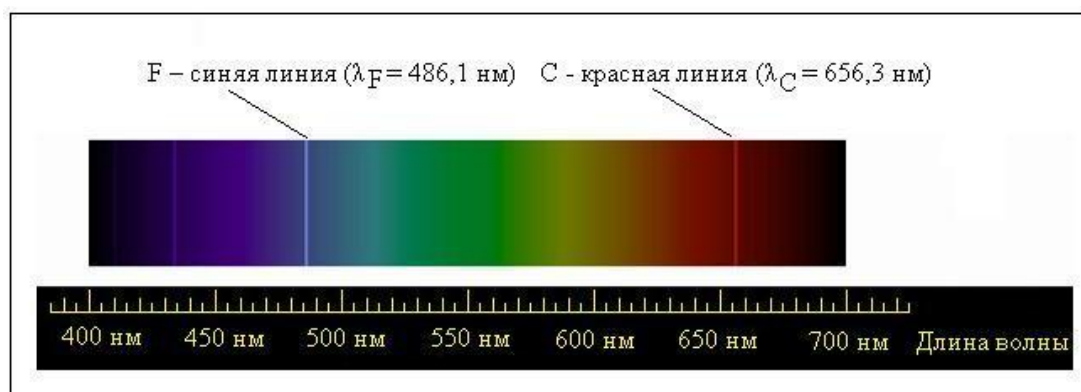


Рис. 5.4. Спектр водорода.

Иногда вещества с близкими показателями преломления имеют резко различную дисперсию. Определение дисперсии помогает избежать ошибки при установлении природы вещества. Совпадение значений показателя преломления и дисперсии подтверждает правильность сделанного вывода о природе вещества.

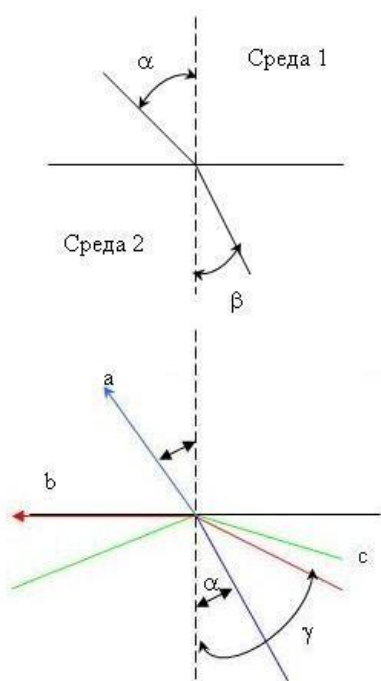


Рис.5.5. Изменение направления светового луча на границе двух разных оптических сред.

Наибольшее распространение получил метод определения показателя преломления по предельному углу преломления.

Когда луч света падает из среды с n_1 в среду с n_2 (рис.5.5.), то между углом падения α и углом преломления β существует зависимость:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2}$$

или $\sin \alpha \cdot n_2 = \sin \beta \cdot n_1$ (уравнение 1)

Пусть луч света падает на границу раздела двух сред 1 и 2 и пусть среда 1 оптически плотнее среды 2. В этом случае угол падения меньше преломления. Если угол падения приближается к своему предельному значению 90° , то и угол преломления может стать равным 90° . В этом случае луч света не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела фаз.

Угол γ - *предельный угол падения*. В этом случае уравнение 1 примет вид:

$$\sin \alpha \cdot n_2 = \sin 90 \cdot n_1$$

$$\sin 90 = 1, \text{ поэтому } n_1 = n_2 \cdot \sin \gamma$$

При дальнейшем увеличении угла падения луч не входит в среду 1, а отражается в среду 2. Это явление называется *полным внутренним отражением*. Таким образом, если известен показатель преломления n_2 , то достаточно определить предельный угол γ , чтобы определить показатель преломления n_1 анализируемой среды.

Важной деталью рефрактометров, основанных на измерении предельного угла падения, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления. Поэтому каждый рефрактометр пригоден для измерения показателей преломления только в определенном диапазоне их значений.

При рассматривании вышедших из измерительной призмы лучей, близких к определенному, поле зрения трубы оказывается разделенным на освещенную и темную части, граница между которыми соответствует предельному лучу.

Рефракция света

Связь между показателем преломления вещества n и плотностью ρ (г/см^3) выражается уравнением:

$$n = r \cdot \rho$$

где r – коэффициент пропорциональности, называемый *удельной рефракцией*.

Удельную рефракцию рассчитывают по формуле:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

где n – показатель преломления, ρ – плотность, г/см^3 .

Существует связь между поляризацией вещества в электромагнитном поле видимого света и явлением рефракции. В результате поляризации вещества (молекул, атомов) поток световых частиц – фотонов отклоняется от заданного направления. Следовательно, преломление луча может зависеть не только от внешних факторов (длины волны падающего света, температуры и давления), но и от внутренней структуры вещества. Для нахождения показателя преломления, отражающего внутреннюю структуру вещества и с целью устранения влияния внешних факторов на показатель преломления, наряду с понятием *удельной рефракции* r введено понятие *мольной рефракции* R . Мольную рефракцию R можно рассчитать, умножив удельную рефракцию на молярную массу вещества:

$$R = r \cdot M$$

либо по формуле Лорентца-Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right]$$

Величины удельной и мольной рефракций не зависят ни от температуры (так как уменьшение показателя преломления при повышении температуры компенсируется одновременным уменьшением плотности), ни от давления, ни от агрегатного состояния вещества. Но зависят от интенсивности поляризации частиц вещества в электромагнитном

поле падающего света. Вот почему мольную рефракцию рассматривают как среднюю меру поляризуемости молекул.

Так как поляризационный эффект молекулы складывается из поляризационных эффектов входящих в молекулу атомов, то численное значение мольной рефракции может быть рассчитано как сумма атомных рефракций. Например, мольная рефракция сероводорода H_2S будет рассчитана как сумма удвоенной атомной рефракции водорода и атомной рефракции серы:

$$R_{H_2S} = 2A_H + A_S$$

В случае смеси веществ удельная и мольная рефракции рассчитываются по *правилу смешения* с учетом мольных долей компонентов в смеси:

$$R_{A+B+C+\dots+M} = R_A \cdot N_A + R_B \cdot N_B + R_C \cdot N_C + \dots + R_M \cdot N_M$$

где $R_A, R_B, R_C \dots R_M$ – мольные рефракции компонентов А, В, С...М смеси,

$N_A, N_B, N_C \dots N_M$ – их мольные доли.

Например, мольная рефракция смеси этанола с бутанолом будет равна:

$$R_{C_2H_5OH+C_4H_9OH} = R_{C_2H_5OH} \cdot N_{C_2H_5OH} + R_{C_4H_9OH} \cdot N_{C_4H_9OH}$$

где $N_{C_2H_5OH}$ и $N_{C_4H_9OH}$ – мольные доли этанола и бутанола в смеси, $R_{C_2H_5OH}$ и $R_{C_4H_9OH}$ – их мольные рефракции.

В справочных таблицах указаны атомные рефракции.

Для подтверждения правильности рефрактометрического анализа исследуемого вещества сравнивают два значения мольных рефракций: первое – рассчитанное как сумма атомных рефракций всех атомов, входящих в молекулу вещества (так как поляризация молекулы является суммарным эффектом поляризации входящих в ее состав атомов) и второе – по формуле Лорентца-Лоренца, для чего в лаборатории эмпирически определяют показатель преломления исследуемого вещества и его плотность. Если обе мольные рефракции совпали – рефрактометрический анализ выполнен удовлетворительно. Расхождения допускаются в пределах 0,2 – 0,4 см³/моль для более простых соединений и 0,1 – 0,2 см³/моль для очень сложных.

5.2 Аппаратура рефрактометрии

Показатель преломления (индекс рефракции – refractive index, RI) исследуемых сред измеряют при помощи специальных приборов – **рефрактометров**.

Рефрактометр измеряет значение показателя преломления чистого вещества или раствора твердого вещества. Показатель преломления – физическая величина, характеризующая вещество в чистом виде. Его значение используется для идентификации и описания материалов. Измерение не зависит от вязкости или цвета образца и не приводит к его разрушению. Для определения показателя преломления образца достаточно 0,2 г, то есть, при рефрактометрировании используются малые количества вещества. Измерение показателя преломления раствора чистого вещества позволяет определить концентрацию вещества в растворе, а также контролировать качество многокомпонентных смесей с заданным коэффициентом смешения. Концентрация отдельно взятого компонента в мультикомпонентном растворе (три компонента и больше) не может быть измерена с помощью рефрактометра. Однако, если показатель преломления такой смеси известен,

возможно использование рефрактометра при контроле качества мультикомпонентных растворов (как на производстве, так и в местах использования).

Существует множество типов рефрактометров, имеющих различную конструкцию и технические данные и предназначенных для решения разнообразных научно-исследовательских и производственно-технологических задач. **Портативный рефрактометр** – переносной прибор, предназначенный для оперативного контроля показателя преломления веществ в лаборатории, на производстве или в полевых условиях. **Лабораторный рефрактометр** – настольный прибор, предназначенный для исследования веществ в научных лабораториях и периодического контроля технологических процессов в производственных лабораториях. **Промышленный рефрактометр** (поточный рефрактометр) – это встраиваемый в технологические установки автоматический прибор, работающий в реальном масштабе времени. Промышленный поточный рефрактометр является высокоэффективным инструментом для контроля и автоматизации технологических производственных процессов. Некоторые виды рефрактометров представлены на рис. 5.6.



Портативный рефрактометр

Лабораторный рефрактометр

Промышленный рефрактометр

Рис. 5.6. Виды рефрактометров.

Один из первых рефрактометров был создан в середине 18 века. М.В. Ломоносов назвал его «квадрантом, придуманным для определения преломлений в химических телах». Термин «рефракция» был введен в науку Ньютоном в его книге «Оптика» в начале 18 века.



Рис.5.7. Рефрактометр ИРФ-454Б.

Общим в конструкции рефрактометров более старого образца является наличие двух призм (осветительной и измерительной), между которыми помещают слой исследуемой жидкости, окуляра и шкалы с делениями для отсчета коэффициента преломления. Призменный блок состоит из двух термостатированных призм из оптического стекла с большим коэффициентом преломления.

Осветительная призма имеет матовую гипотенузную грань, а измерительная – отшлифованную. Между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями помещается тонкий слой исследуемой жидкости. Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, попадает в измерительную призму. Поскольку при переходе света через плоскую границу из оптически менее плотной среды в среду оптически более плотную, телесные углы, в пределах которых распространяются световые пучки, уменьшаются, в окуляр рефрактометра можно наблюдать границу света и тени.

Дисперсия света устраняется при помощи дисперсионного компенсатора. Совмещая перекрестие окуляра с границей света и тени и снимая по шкале прибора отсчет, измеряют показатель преломления жидкости, помещенной между призмами.

В отличие от рефрактометров старого образца (например, рефрактометра ИРФ-454Б, который до сих пор используется с некоторых лабораториях; см. рис. 5.7.), современные рефрактометры сильно облегчили работу аналитику-лаборанту.

Если ранее, при работе с рефрактометрами прежнего поколения, где значения показателей преломления было необходимо снимать со шкалы рефрактометра, рассматривая шкалу в окуляр прибора (цена деления шкалы 0,0005), хорошо ориентируясь в данной шкале рефрактометра, наводя резкость окуляра сообразно индивидуальным особенностям лаборанта, устраняя дисперсию света дисперсионным компенсатором (что, опять-таки, сильно зависит от индивидуальных особенностей лаборанта), совмещая границу светотени с перекрестием визирных линий, термостатируя рефрактометрируемый образец при определенной температуре (показатель преломления зависит от температуры!), то современные рефрактометры (например, рефрактометр Abbemat 550, см. рис. 5.8.) представляют собой цифровой прибор, обладающий функцией термостатирования (прибор измеряет показатель преломления образца при температуре, заданной аналитиком) и выводящий на свой дисплей дигитальное значение показателя преломления с точностью до $0,000001 n_D^t$, а это в 50 тысяч раз выше точности показателя преломления, определяемого приборами прежнего поколения!

5.2.1 Рефрактометр ИРФ-454Б

Лабораторный рефрактометр ИРФ-454Б (рис.5.7.) предназначен для измерения показателей преломления n_D растворов в пределах $1,3000 \div 1,5400$. Цена деления показателя преломления 0,0005. Прибор может эксплуатироваться при температурах $10-35^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 80%. С ростом концентрации раствора его показатель преломления увеличивается, что дает возможность определять содержание вещества в контрольной пробе, если предварительно построить калибровочный график данной зависимости по измеренным на рефрактометре показателям преломления стандартных (имеющих известную концентрацию) растворов.



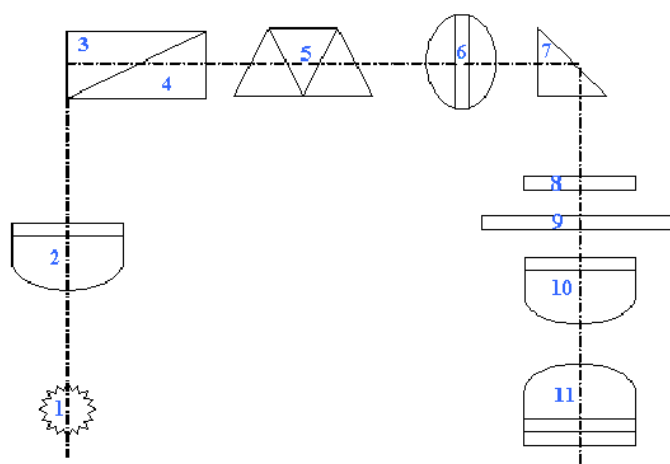
Рис. 5.8. Рефрактометр Abbemat 550.

Оптическая схема рефрактометра ИРФ-454Б

Оптическая схема рефрактометра представлена на рис. 5.9. Исследуемый раствор помещают между плоскостями двух призм – осветительной (3) и измерительной (4). На осветительную призму (3) от источника света (1) через линзу (2) направляют световой луч, который рассеивается, проходит тонкий слой исследуемого вещества и преломляется на плоскости измерительной призмы (4) (явление предельного преломления).

Луч проходит дисперсионный компенсатор (5), объектив (6), призму (7), сетку (8), шкалу (9) и через окуляр (10) попадает в глаз наблюдателя.

Дисперсионный компенсатор (5) предназначен для устранения спектральной окраски границы светотени. Визирная линия сетки совмещается с границей светотени, и по шкале производится отсчет значения показателя преломления.



1 – источник света; 2 – линза; 3 – осветительная призма; 4 – измерительная призма; 5 – дисперсионный компенсатор; 6 – объектив; 7 – призма; 8 – сетка с визирной линией; 9 – шкала; 10 – окуляр; 11 – кольцо диоптрийной наводки

Рис. 5.9. Оптическая схема рефрактометра.

Устройство рефрактометра ИРФ-454Б

Устройство лабораторного рефрактометра ИРФ-454Б представлено на рисунке 5.10. На корпусе прибора закреплены нижняя камера с измерительной призмой и верхняя камера с осветительной призмой.

Окна верхней и нижней камер закрываются пробкой и ширмой. Каждая камера оборудована штуцерами для подачи термостатирующей жидкости (воды), для поддержания температуры 20°C.



Рис. 5.10. Устройство лабораторного рефрактометра ИРФ-454Б.

Для контроля температуры служит термометр, укрепленный на штуцере нижней камеры. На передней крышке прибора размещены шкала n и рукоятка с окуляром, предназначенная для совмещения визирной линии сетки с границей светотени.

На оси рукоятки расположен сектор со шкалой и винтом для поворота дисперсионного компенсатора внутри прибора с целью устранения спектральной окраски границы. Винт фиксирует сектор со шкалой в установленном положении.

На корпусе прибора расположена пробка, которая закрывает отверстия, предназначенные для ввода ключа и установки нуля-пункта прибора.

Установка нуля-пункта рефрактометра ИРФ-454Б

Перед началом работы на рефрактометре необходимо проверить нуль-пункт прибора при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Для этого открыть верхнюю камеру, плоскости верхней и нижней камер промыть дистиллированной водой и досуха протереть чистой салфеткой. Оплавленным концом стеклянной палочки нанести на плоскость измерительной призмы одну-две капли дистиллированной воды и закрыть верхнюю камеру. Рукоятку с окуляров опустить в нижнее положение и перемещать до тех пор, пока в поле зрения не появится граница светотени.

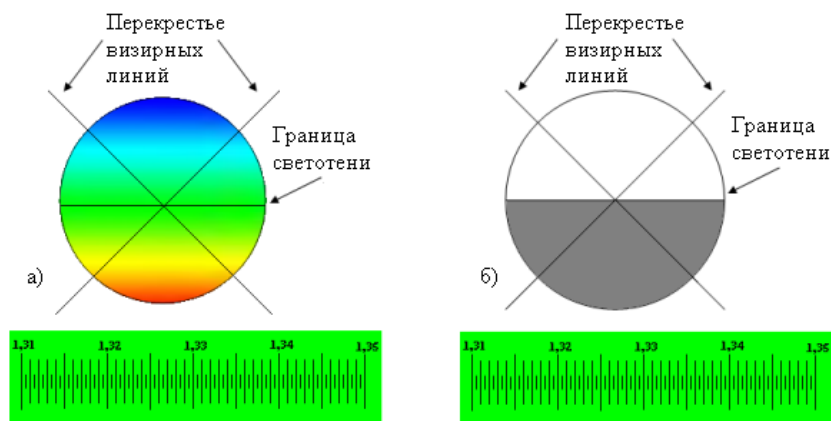


Рис. 5.11. Размытая граница светотени до устранения дисперсии света (а) и четкая граница светотени после устранения дисперсии света (б).

Смещая осветитель вверх и вниз, добиваются наиболее контрастной освещенности поля зрения, а поворотом сектора со шкалой поворачивают дисперсионный компенсатор и этим устраняют окраску границы светотени (рис. 5.11.). Поворачивая рукоятку окуляра, совмещают визирную линию сетки с границей светотени и производят отсчет показателя преломления по шкале n .

При правильной установке прибора на нуль-пункт граница светотени при 20°C должна быть совмещена с делением $n_D = 1,33299$ шкалы – именно таким показателем преломления обладает дистиллированная вода при 20°C . В случае отклонения от этих значений прибор необходимо установить на нуль ключом (рис. 5.12.). Для этого на корпусе прибора следует вывинтить пробку, вставить ключ через отверстие в корпусе на квадрат винта и вращением ключа в одну или другую сторону совместить линию границы светотени с делением $n_D = 1,33299$ и визирной линией сетки. В этом же порядке проверить правильность установки.



Ключ установки нуль-пункта прибора



Ключ в корпусе прибора (вид спереди)



Ключ в корпусе прибора (вид сбоку)

Рис. 5.12. Установка нуль-пункта рефрактометра ИРФ-454Б.

Техника проведения измерений на рефрактометре ИРФ-454Б

Перед проведением измерений открывают верхнюю камеру, промывают и досуха вытирают соприкасающиеся плоскости камер. Стеклопалочкой наносят на поверхность измерительной призмы одну-две капли исследуемого раствора. Верхнюю камеру плавно закрывают. Наблюдая в окуляр, устанавливают его вращением кольца диоптрийной наводки до появления резкого изображения делений шкалы. Перемещая осветитель, добиваются наибольшей контрастности поля зрения, затем поворотом сектора со шкалой устраняют окрашенность границы светотени и, совместив перекрестье визирных линий сетки с границей светотени, отсчитывают по шкале значение показателя преломления. При часто повторяющихся измерениях одинаковых растворов сектор со шкалой может быть зафиксирован в наилучшем положении винтом. Для запоминания положения сектора со шкалой при повторных установках на шкале нанесены деления с оцифровкой.

Концентрация сахарозы, %	Показатель преломления, n_D^{20}
5	1,3400
10	1,3480
15	1,3555
20	1,3640
25	1,3725
30	1,3810
35	1,3900
Проба	1,3700

Таблица 5.2. Показатели преломления растворов сахарозы.

Пример проведения измерений на рефрактометре ИРФ-454Б

Для рефрактометрического определения сахарозы были приготовлены и рефрактометрированы стандартные растворы сахарозы следующих массовых концентраций: 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 35 % соответственно, затем – исследуемой пробы. Температура рефрактометрируемых растворов – 20°C. Значения показателей преломления были

внесены в таблицу результатов 5.2. По результатам рефрактометрирования был построен калибровочный график зависимости показателей преломления стандартных растворов сахарозы (ось ординат) от ее концентрации (%; ось абсцисс) – рис. 5.13.

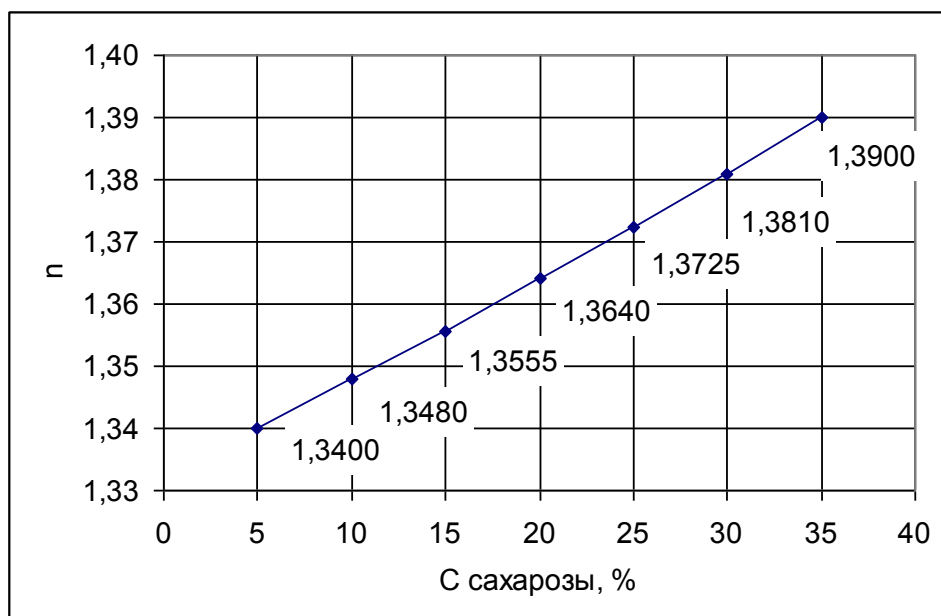


Рис. 5.13. Зависимость показателя преломления от концентрации сахарозы при 20°C.

Используя калибровочный график, была определена концентрация раствора сахарозы с показателем 1,3700. Она оказалась равна 23,5 % (рис. 5.14.).

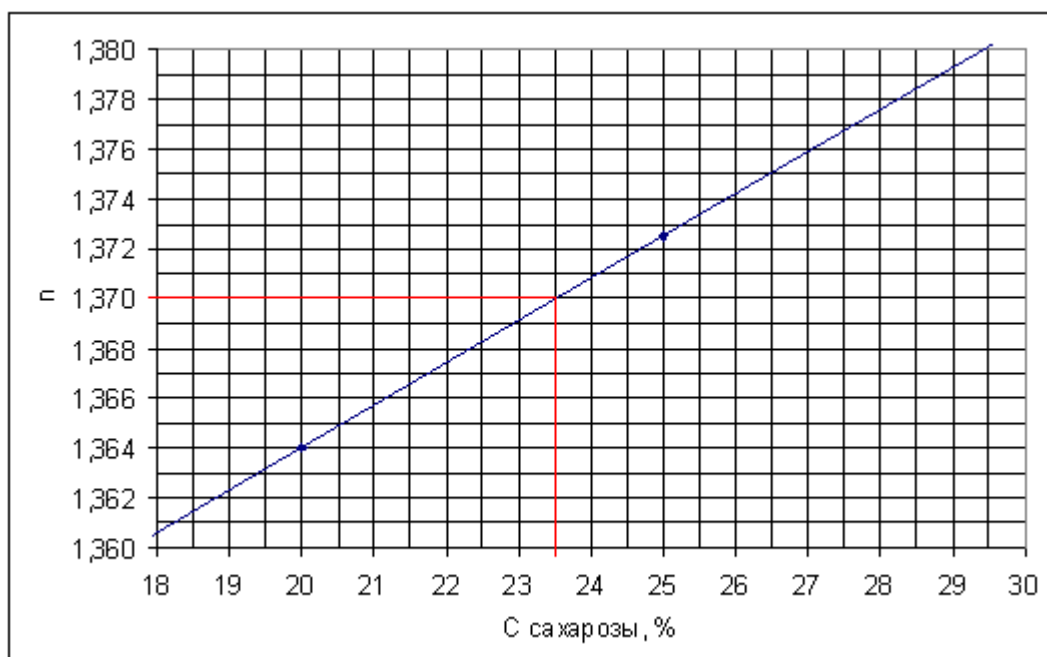


Рис. 5.14. Определение концентрации сахарозы по калибровочному графику.

Если температура рефрактометрируемых растворов не отвечает 20°C, необходимо внести поправку на температуру (таблица 5.3.), причем, если температура меньше 20°C, поправка на концентрацию вносится со знаком «минус», а если больше 20°C – со знаком «плюс».

t°C	Концентрация раствора сахарозы, %														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Вычесть из найденного содержания сахарозы, %															
10	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63	0,63
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,55	0,55
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32
17	0,17	0,18	0,19	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Прибавить к найденному содержанию сахарозы, %															
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Таблица 5.3. Поправки на температуру для рефрактометрического анализа водных растворов сахарозы.

После проведения измерений необходимо открыть верхнюю камеру, промыть, досуха вытереть плоскости верхней и нижней камер и плавно опустить верхнюю камеру прибора. Для протирания призмы следует использовать мягкую салфетку или бинт. Употреблять для этих целей фильтрованную бумагу не рекомендуется, так как можно поцарапать полированную поверхность измерительной призмы. После очистки рефрактометра между

его камерами следует проложить папиросную бумагу. Для предохранения от пыли прибор хранится в чехле.

5.2.2 Дигитальный рефрактометр Abbemat 550

Цифровой рефрактометр Abbemat 550 (рис.5.8.) предназначен для измерения показателей преломления n_D (refractive index, RI, рефрактометрического индекса, индекса преломления) бинарных растворов и жидкостей в пределах $1,30 \div 1,72$. Интервал определяемых концентраций $0 \div 100$ %. Другие характеристики рефрактометра Abbemat 550:

Разрешение коэффициента преломления, n_D $1 \cdot 10^{-6}$;

Точность измерения коэффициента преломления, n_D $2 \cdot 10^{-5}$ ⁽³⁵⁾;

Разрешение $Brix$ ³⁶ – $0,001^\circ$;

- Точность измерения $Brix$ – $0,01^\circ$;
- Источник света – светодиод со средним временем работы более 100000 часов;
- Длина волны 589,3 нм (D-линия в спектре натрия);
- Минимальный объём образца примерно 0,2 мл;
- Время измерения одного образца 5 секунд (после температурного уравнивания);
- Скорость контроля температуры 20 секунд (0,5 мл воды от комнатной температуры до $20,00^\circ\text{C}$);
- Шкалы/Методы: сахарные, для сиропа и мёда, для алкоголя, для мочи, для сыворотки, а также доступно более 70 других шкал;
- Размеры 300 мм x 145 мм x 330 мм;
- Вес 6,5 кг.

Преимуществами прибора являются простота и лёгкость в работе благодаря удобной навигации через сенсорный экран. Прибор имеет цветной LCD экран и мембранные клавиши, устойчивые к проливанью и грязи, на них легко нажать даже в перчатках. Автоматическое предупреждение, если объём образца недостаточен для правильного проведения измерения или образец помещен на призму так, что это мешает верному определению его показателя преломления. Отсутствие пробоподготовки, быстрота получения результата, который готов в течение нескольких секунд. Система простой и быстрой очистки призмы после каждого измерения. Данный рефрактометр подходит для определения показателя преломления разнообразных видов образцов, независимо от их

³⁵ Верно для стандартных рефрактометрических условий ($T=20^\circ\text{C}$, $\lambda=589$ нм, температура окружающей среды 23°C).

³⁶ Брикс – $^\circ Brix = g / 100 g$ – это самая распространенная шкала калибровки рефрактометров. Брикс выражает концентрацию раствора химически чистой сахарозы в дистиллированной воде в массовых процентах (количество граммов сахарозы в 100 граммах раствора) и используется для выражения в массовых процентах концентрации сахарных растворов в общем случае. Приборы, определяющие концентрацию в единицах Брикс, калибруются именно по растворам сахарозы в воде. В действительности при измерении концентрации плодовых соков в единицах Брикс, мы получаем некое суммарное количество граммов сахарозы, фруктозы, кислот, солей, витаминов, аминокислот, протеинов и других веществ, содержащихся в 100 граммах сока и эквивалентное соответствующему количеству сахарозы. Поэтому соки менее сладкие на вкус, чем аналогичные по величине Брикс растворы сахарозы.

свойств: жидкостей, паст, полимеров и твёрдых тел; мутных, окрашенных или непрозрачных образцов, жидкостей, содержащие пузырьки воздуха или твёрдые частицы. Влажность, температура или вибрации не оказывают влияние на измерение. Все вышеперечисленное делает прибор очень удобным в эксплуатации.

Оптическая схема рефрактометра Abbemat 550

Образец (4) помещается на измерительную призму (5) и облучается светодиодом (1). Свет от светодиода (1) проходит через линзы (2), интерференционную решетку (3), образец (4), помещенный на измерительную призму (5), где преломляется. Затем проходит через линзу (6), а предельный угол полного отражения при длине волны 589,3 нм (желтая линия D в спектре натрия) измеряется с помощью сенсора (7).

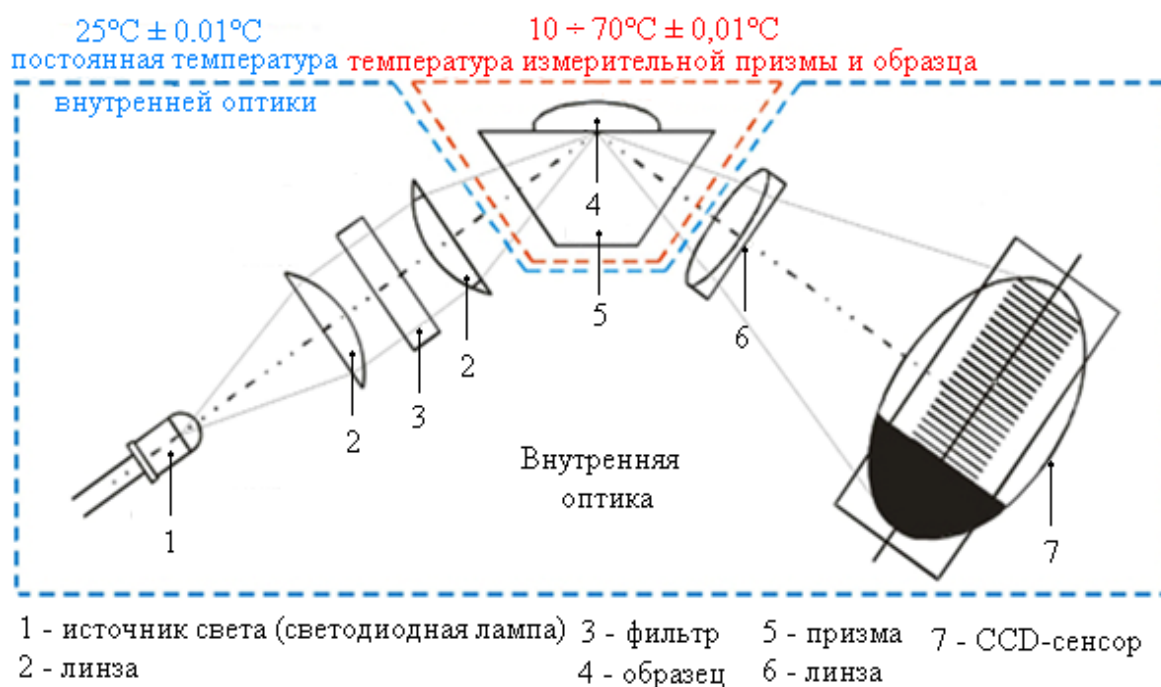


Рис. 5.15. Оптическая схема рефрактометра Abbemat 550.

Показатель преломления рассчитывается из этого значения. Так как показатель преломления является функцией температуры, для получения максимально точных результатов образец и измерительная призма термостатируются элементами Пельтье.

Элемент Пельтье – это термоэлектрический преобразователь, принцип действия которого базируется на эффекте Пельтье – термоэлектрическом явлении, при котором происходит выделение или поглощение тепла при прохождении электрического тока в месте контакта (спая) двух разнородных проводников.

Величина выделяемого или поглощаемого тепла зависит от вида контактирующих веществ, направления и силы протекающего электрического тока.

В рефрактометре Abbemat 550 при помощи элемента Пельтье помещенный на измерительную призму образец нагревается (охлаждается) до заданной аналитиком температуры.

Чаще всего показатели преломления измеряются при температуре 20°C. При этой же температуре приведены табличные значения показателей преломления веществ в справочных таблицах.

Устройство рефрактометра Abbemat 550

В рефрактометре различают следующие важные узлы (рис. 5.16.):



Рис. 5.16. Устройство рефрактометра Abbemat 550



Рис. 5.17. Измерительная призма рефрактометра Abbemat 550.

1 - Табло рефрактометра:

- 1.1 – индикатор значения показателя преломления, 0,000001 n_D;
- 1.2 – индикатор температуры, при которой аналитик желает измерить показатель преломления (устанавливается аналитиком, °C);
- 1.3 – индикатор температуры помещенного на измерительную призму образца, °C;
- 1.4 – индикатор длины волны света, облучающего образец. Обычно 589,3 нм (желтая линия D в спектре натрия; см. рис. 5.3.);
- 1.5 – индикатор осуществления процесса рефрактометрирования: показывает, что в настоящий момент делает прибор. Сначала рефрактометр термостатирует образец до заданной аналитиком температуры, затем измеряет показатель преломления образца;
- 1.6 – меню работы с прибором. Содержит функции настройки прибора и ввода параметров рефрактометрирования;
- 1.7 – предупреждающий индикатор: предупреждает о возможных ошибках рефрактометрирования;
- 1.8 – клавиша начала (окончания) рефрактометрирования «СТАРТ»;

2 – измерительная призма;

3 – крышка измерительной призмы.

Техника проведения измерений на рефрактометре Abbemat 550

Для проведения рефрактометрических измерений на рефрактометре Abbemat 550 последний включают в сеть (кнопка включения прибора находится на его задней панели), ждут некоторое время, пока происходит инициализация и настройка прибора до тех пор, пока на табло рефрактометра не появится индицирующий экран со следующими пятью окнами: «Показатель преломления», «Задать температуру», «Температура», «Текущая длина волны» и «Мастер состояния» (см. рис. 5.16.). Звуковым сигналом прибор оповестит о своей готовности к работе. Далее необходимо задать условия рефрактометрирования, для чего используют панель задач «Меню» (пункт 1.6, рис. 5.16.).



Рис. 5.18. Нанесение исследуемого раствора на измерительную призму рефрактометра Abbe 550.

После того, как параметры рефрактометрирования заданы, на призму рефрактометра (рис. 5.18) при помощи пипетки наносят раствор, чей показатель преломления необходимо определить так, чтобы вся призма была покрыта раствором и не содержала воздушных пузырей.

Если рефрактометрируемый раствор на измерительную призму будет нанесен некорректно, на табло рефрактометра появится предупредительный сигнал (пункт 1.7, рис. 5.16.), извещающий аналитика об ошибке. После нанесения рефрактометрируемого раствора на измерительную призму рефрактометра призму нужно закрыть крышкой (пункт 3, рис. 5.16.) и нажать сенсорную клавишу «СТАРТ» (пункт 1.8, рис. 5.16.) на табло рефрактометра. Начнется термостатирование рефрактометрируемого образца с целью приведения температуры образца согласно заданной (пункт 1.2, рис. 5.16.). После того, как температура образца достигнет заданной температуры (на индикаторе 1.5 рисунка 5.16. появится надпись «верно», а затем «измеряю»), начнется собственно измерение показателя преломления рефрактометрируемого образца. Об окончании измерения показателя преломления образца при заданной температуре прибор оповестит звуковым сигналом и надписью на табло «завершено». Значение показателя преломления необходимо снять с индикатора 1.1 (рис. 5.16.) табло рефрактометра. После завершения работы рефрактометра необходимо промыть и высушить призму прибора (рис. 5.19), закрыть ее крышкой, а прибор отключить. Очищать призму рефрактометра лучше ватным тампоном или мягкой неворсистой тканью, а не фильтровальной бумагой так, чтобы не поцарапать призму.



Рис. 5.19. Очищение призмы рефрактометра по окончании работы на нем.

Пример проведения измерений на рефрактометре Abbe 550

Карбамид вносят в почву в качестве азотного удобрения в виде раствора с рекомендуемой концентрацией 3,2-4,0 г/л. Для рефрактометрического определения остаточного карбамида в почвенной вытяжке (со временем внесенный в качестве удобрения в почву карбамид разлагается в соответствии с уравнением $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{уреаза}} 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) были приготовлены и рефрактометрированы шесть стандартных растворов карбамида (концентрации карбамида (мг/л) внесены в таблицу 5.4), затем – исследуемой почвенной вытяжки. Температура рефрактометрируемых растворов – 20°C – устройство рефрактометра Abbe 550 позволяет задать температуру рефрактометрируемых образцов. Значения показателей преломления были внесены в таблицу результатов 5.4. По результатам рефрактометрирования был построен калибровочный график зависимости показателей преломления стандартных растворов карбамида (ось ординат) от его концентрации (мг/л; ось абсцисс) – рис. 5.20.

Концентрация карбамида, мг/л	Показатель преломления, n_D^{20}
20,016	1,335902
40,006	1,338751
60,006	1,341627
80,014	1,344482
100,01	1,347255
120,01	1,350255
Проба	1,339579

Таблица 5.4. Показатели преломления растворов карбамида.

абсцисс) – рис. 5.20.

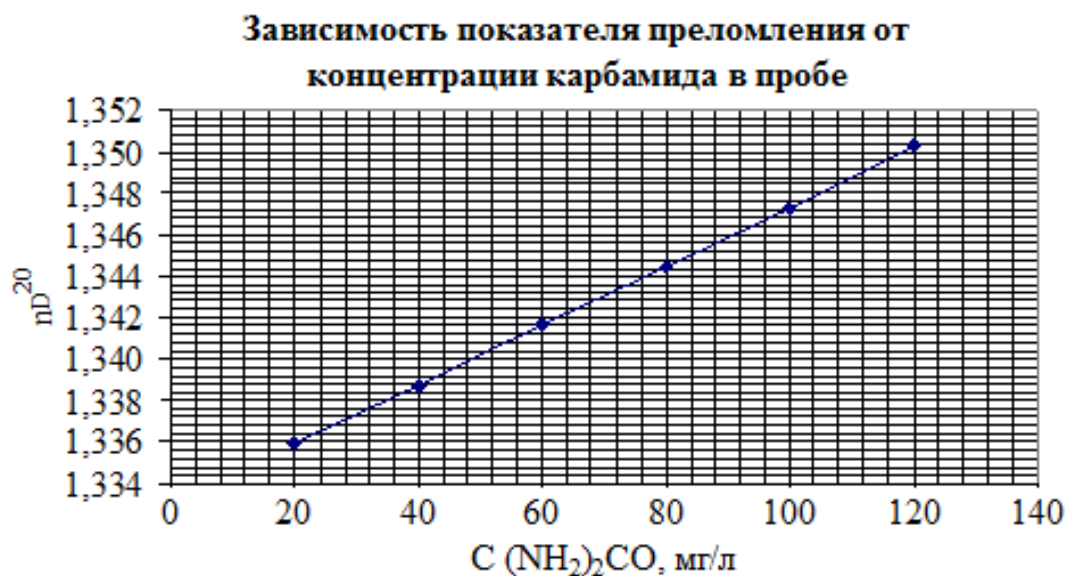


Рис. 5.20. Зависимость показателя преломления от концентрации карбамида при 20°C. По калибровочному графику, была определена концентрация раствора карбамида (мг/л) с показателем преломления 1,339579. Она оказалась равна 50,006 мг/л (рис. 5.21.).

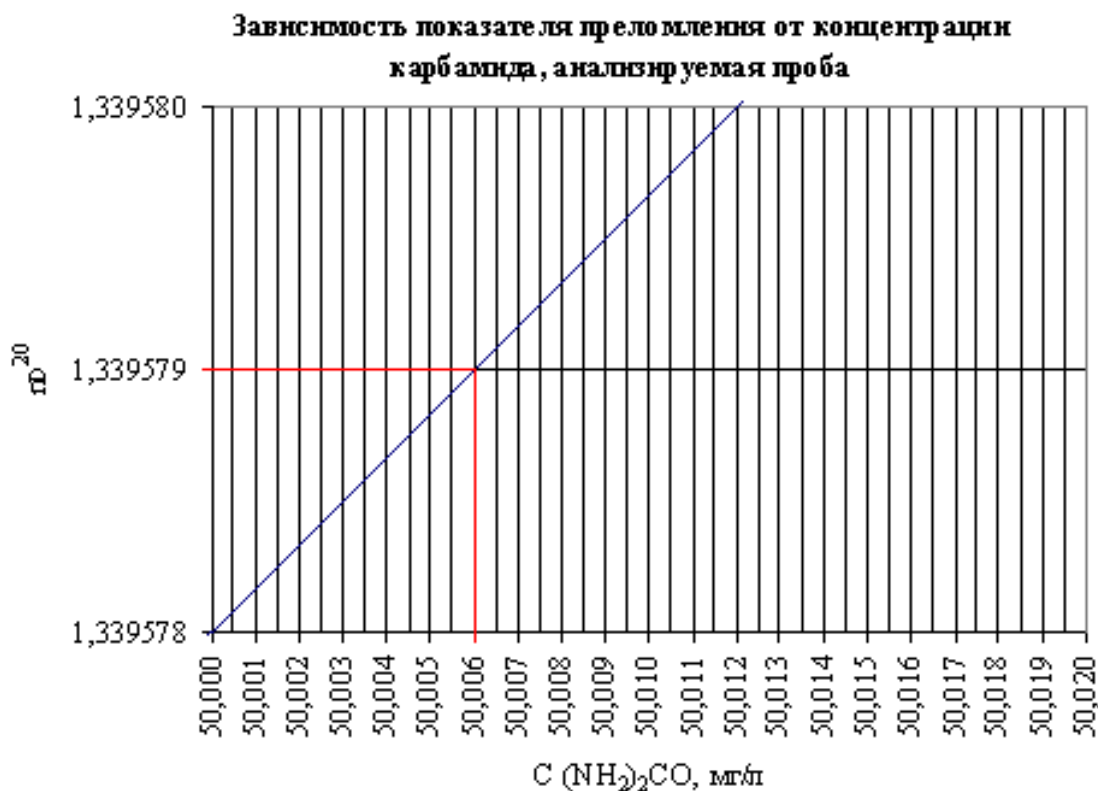


Рис. 5.21. Определение концентрации карбамида по калибровочному графику.

В отличие от рефрактометров более раннего поколения, где в случае, если температура рефрактометрируемых растворов не отвечала 20°C, было необходимо вносить температурную поправку на определяемую концентрацию образца (см. таблицу 5.3.), рефрактометр AbbeMat 550 нового поколения позволяет избежать этого момента, так как способен термостатировать исследуемый образец на любую заданную аналитиком температуру, благодаря встроенному элементу Пельтье.

После завершения работы промыть и высушить призму рефрактометра, закрыть ее крышкой, прибор отключить.

5.2.3 Порядок проведения рефрактометрического анализа

Рефрактометрический анализ включает в себя следующие операции. Готовят серию стандартных растворов (обычно 5 – 8 растворов) с известным содержанием определяемого компонента. При помощи рефрактометра при определенной температуре определяются показатели преломления всех стандартных растворов в порядке увеличения их концентраций. Строится градуировочный график зависимости показателя преломления (ось ординат) от концентрации определяемого компонента (ось абсцисс). Рефрактометрируется проба с неизвестным содержанием определяемого компонента. По градуировочному графику определяется содержание определяемого компонента в анализируемой пробе.

Пример: Для рефрактометрического определения бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ были приготовлены семь стандартных растворов с определенным содержанием бихромата, г/100 мл раствора (см. таблицу 5.5.). При помощи рефрактометра были определены показатели преломления каждого из стандартных растворов, результаты рефрактометрирования были внесены в таблицу 5.5. Затем был определен показатель преломления анализируемой пробы, значение которой также было занесено в таблицу 5.5. По полученным результатам был построен градуировочный график зависимости показателей преломления от содержания бихромата калия в растворе (рис.5.22).

Концентрация $K_2Cr_2O_7$, г/100 мл	Оптическая плотность
1,0141	1,3350
2,0618	1,3367
3,0649	1,3385
4,0562	1,3403
5,0497	1,3420
6,0097	1,3437
7,0103	1,3455
проба	1,3375

Таблица 5.5. Показатели преломления растворов бихромата калия.

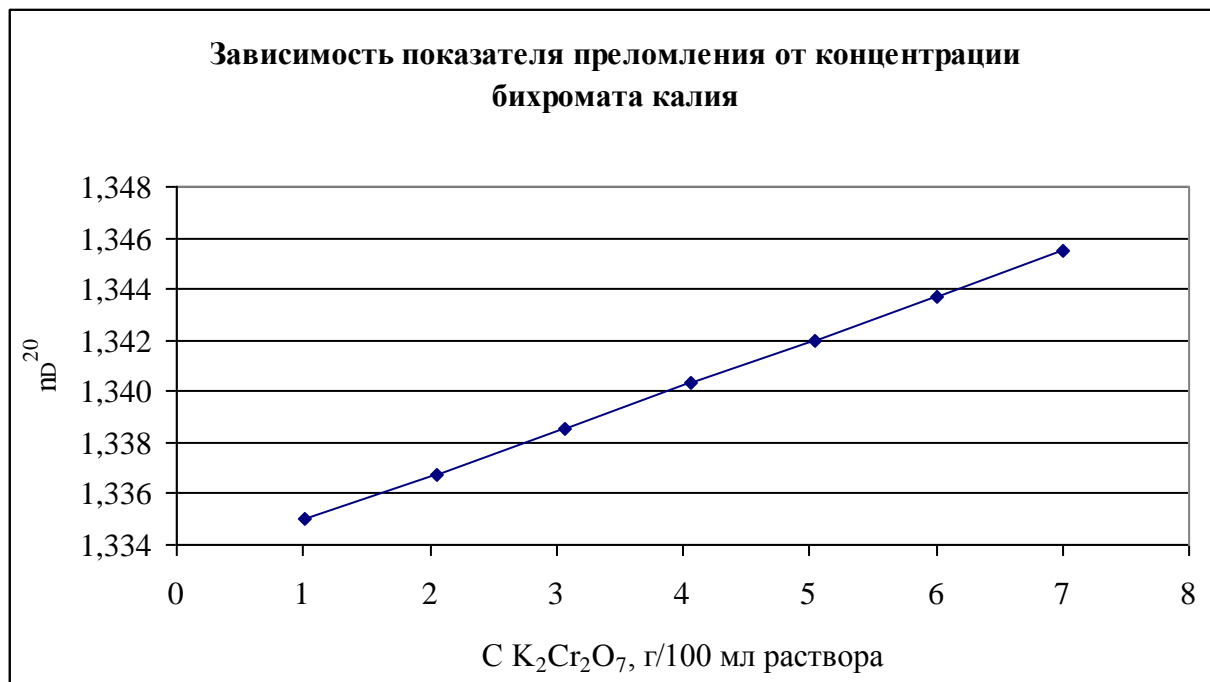


Рис. 5.22. Зависимость показателя преломления от концентрации бихромата калия в растворе, калибровочный график.

По определенному рефрактометрически показателю преломления анализируемой пробы ($n_D^{20} = 1,3375$) и с использованием калибровочного графика (рис. 5.22.) определено содержание бихромата калия в исследуемой пробе (рис. 5.23).

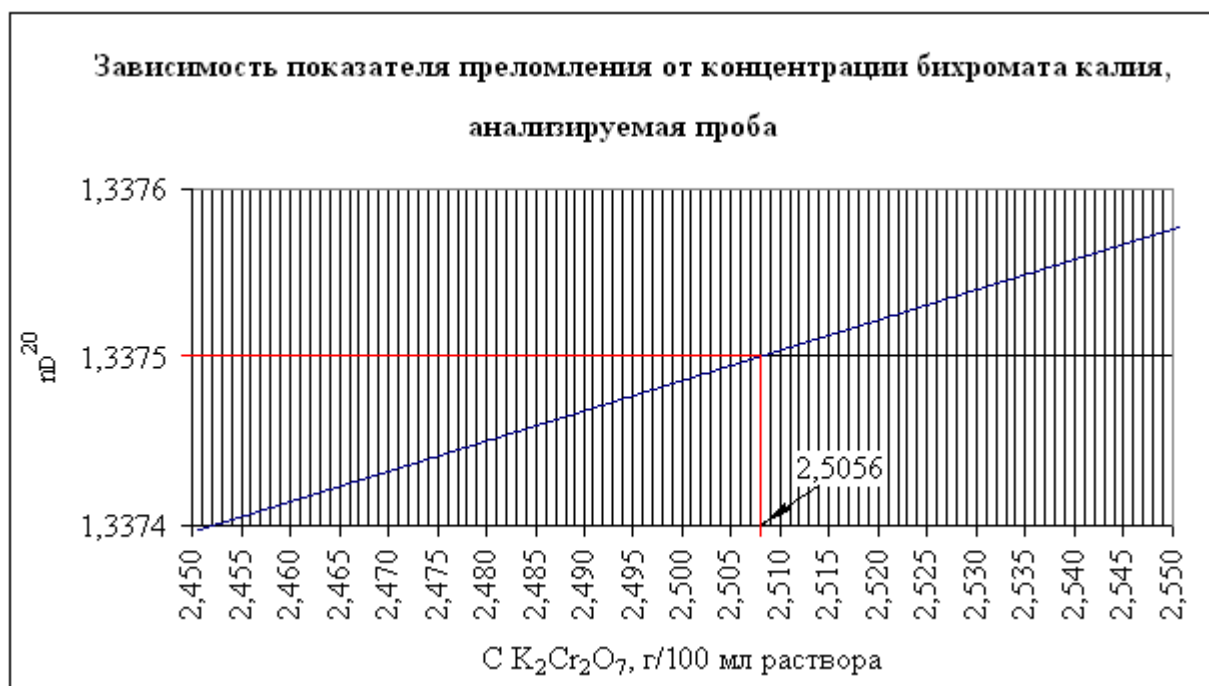


Рис. 5.23. Определение концентрации бихромата калия по калибровочному графику.

Проба бихромата с показателем преломления, равным 1,3375, содержит 2,5056 г бихромата калия.

5.3 Применение рефрактометрии

Технические продукты могут содержать примеси, которые влияют на величину показателя преломления. Поэтому показатель преломления может в ряде случаев служить характеристикой чистоты продукта. Например, сорта очищенного скипидара различают по показателям преломления: n_D I сорта – 1,469÷1,472; II сорта – 1,472÷1,476; III сорта – 1,476÷1,480.

Рефрактометрический метод анализа можно применять для двойных систем, например для определения концентрации вещества в водном или органических растворах. В этом случае концентрацию вычисляют по графику зависимости показателя преломления от концентрации раствора (рисунки 5.21.; 5.23.), или по формуле:

$$C = \frac{n - n_0}{F}$$

где C – концентрация раствора;

n – показатель преломления раствора;

n_0 – показатель преломления чистого растворителя;

F – фактор, равный величине прироста показателя преломления при увеличении концентрации на 1% (вычисляется на основании экспериментальных данных).

Рефрактометрия нашла применение в следующих областях:

В медицине для определения белка в моче, сыворотке крови, плотности мочи, анализ мозговой и суставной жидкости, плотности субретинальной и других жидкостей глаза

В фармацевтической промышленности для исследования водных растворов различных лекарственных препаратов: кальция хлорида (0% и 20%); новокаина (0,5%, 1%, 2%, 10%, 20%, 40%); эфедрина (5%); глюкозы (5%, 25%, 40%); магния сульфата (25%); натрия хлорида (10%); кордиамина и т.д.; для контроля качества (чистоты, концентрации) реагентов, применяемых для производства лекарственных препаратов (например, аскорбиновой кислоты и цетогулоновой кислоты при производстве витамина С); для контроля качества синтезированных лекарств;

В пищевой промышленности:

- на сахарных и хлебных заводах, кондитерских фабриках для анализа продуктов и сырья, полуфабрикатов, кулинарных и мучных изделий;
- для определения влажности меда (до 20 %);
- для определения доли сухих веществ в различных сулах и сиропах при производстве мармелада, зефира, кремов и пряников;
- для определения массовой доли растворимых сухих веществ в продуктах переработки плодов и овощей, в напитках, сиропах, консервах, рассолах;
- для определения содержания сахарозы в продуктах переработки плодов и овощей;
- для определения процентного содержания жира в твердых продуктах питания;
- для определения концентрации солей в рассолах;
- для контроля качества пива, вин, коньяков, водок и ликеров;
- для анализа качества соевого молока, соусов, кетчупов, майонезов, консервированных сиропов, супов, горчицы, детского питания, желе, джемов, мороженого, пюре и других продуктов;
- для контроля состава и качества вкусоароматических добавок;
- для управления некоторыми технологическими процессами, например, производства молочных продуктов (измерение концентрации лактозы и содержания сухих веществ);
- для измерения сахаристости в безалкогольных напитках и сладостях;
- для определения качества исходного холодного сула при производстве пива, качества свежееотжатого винного сула, виноградного сока;

При обслуживании техники (автомобилей, тракторов, судов, самолетов):

- для определения с большей точностью объемной концентрации противокристаллизационной жидкости "ИМ", которая добавляется в авиационное топливо в количестве от 0,1 до 0,3%;
- для определения сорта моторных топлив, охлаждающих жидкостей, смазочных масел;
- для измерения концентрации ингибитора замерзания топлива (монометилового эфира диэтиленгликоля) в авиационном топливе;

- для измерения содержания антифриза в охлаждающей жидкости и аккумуляторах автомобилей;

В сельском хозяйстве для контроля качества и зрелости плодов, овощей и семян;

В косметической промышленности: анализ качества кремов, парфюмерии, эмульсий, воска, шампуней, лосьонов, моющих средств;

В текстильной промышленности: для контроля концентрации прядильных растворов, растворов капролактама, поликарбонатов и прядильного раствора из целлюлозы при производстве волокна;

Для газовой и нефтехимической промышленности: анализ состава масел, смазок, воска, смазочных масел, твердых масел. При транспортировке природного газа – для контроля концентрацию водной смеси моноэтиленгликоля;

В производстве конструкционных материалов: анализ гипса, песка, добавок к антифризам, искусственным состаривателям, концентратам;

В металлоиндустрии: анализ состава и качества охлаждающих смазок;

В производстве бумаги и клея: для определения концентрации крахмала и содержание сухих веществ в клеях на основе крахмала и казеина;

Для экологического мониторинга: измерение содержания сухого остатка в сточных водах в сочетании с контролем мутности жидкой среды;

В химической промышленности, для проведения аналитических определений в исследовательских и учебных заведениях:

- для определения содержания в анализируемых пробах различных веществ, таких как карбамид, одноосновные спирты, глицерин, гликоли, кислоты (уксусная, серная, соляная и других), основания, растворимые соли металлов (сульфаты, хлориды, фосфаты и другие), эфирные масла, органические растворители, амины;
- для контроля степени полимеризации в процессах производства пластмассы и синтетических смол;
- для характеристики новых синтезированных веществ;
- для измерения концентрации во время роста кристаллов;
- для измерения концентрации водной смеси коллоидной кремниевой кислоты;
- при ректификации или регенерации растворителей.

Таким образом, видно, что сфера использования рефрактометрического анализа довольно обширна.

5.4 Вопросы и упражнения для самоконтроля по теме «Рефрактометрия»

- Дайте определение рефракции;
- Какую величину измеряет рефрактометр?
- Что такое «показатель преломления»?
- От каких факторов зависит показатель преломления? Какова эта зависимость?
- Показатель преломления обозначается как n_D^{20} . Что означают верхний и нижний его индексы?
- Что такое «дисперсия света»?
- Дать понятия удельной и мольной рефракций. Как их можно рассчитать? Какая связь существует между удельной и мольной рефракциями?
- От каких факторов зависит рефракция света?
- Какие виды рефрактометров использует рефрактометрический метод анализа?
- Перечислите важнейшие детали рефрактометра;
- Расскажите о принципе действия рефрактометра, изобразив его оптическую схему;
- Укажите важнейшие отличия современного дигитального рефрактометра от прибора предыдущего образца. Какие плюсы есть у современного прибора по отношению к его предшественнику?
- В чем заключается суть рефрактометрических определений?
- Расскажите о приемах рефрактометрических определений;
- Перечислите области применения рефрактометрического анализа;
- Используя градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации карбамида (см. рис. 5.21) определить содержание карбамида (мг/л) в пробе с показателем преломления 1,3482³⁷.

³⁷ Ответ: 108 мг/л $(NH_2)_2CO$.

6 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

6.1 Электрохимия

6.1.1 Определение уксусной кислоты методом прямой кондуктометрии

Цель работы: Ознакомиться с прибором кондуктометром и кондуктометрическим электродом, их устройством, принципами работы. Освоить технику прямых кондуктометрических определений, навыки графического оформления результатов кондуктометрических определений. Измерить удельную электропроводность растворов уксусной кислоты различной концентрации при помощи кондуктометра и кондуктометрического электрода, рассчитать степень электролитической диссоциации и константу диссоциации уксусной кислоты с использованием программы EXCEL.

Обеспечение работы:

Посуда и принадлежности:

1. Кондуктометр
2. Кондуктометрический электрод
3. Химический стакан, 150 мл, 2 шт.
4. Мерная пипетка, 25 мл, 50 мл

Реактивы:

1. Уксусная кислота, растворы 0,1 н
2. Дистиллированная вода
3. Анализируемый раствор уксусной кислоты



Ход работы:

1. Приготовление стандартных растворов уксусной кислоты

0,1 н раствор уксусной кислоты готовят из фиксанала. Для построения калибровочного графика из 0,1 н раствора уксусной кислоты методом пипетирования готовят четыре раствора следующих концентраций: 0,075 н; 0,05 н; 0,025 н и 0,01 н. Для этого пронумеровать 4 мерные колбы, налить в каждую небольшое количество дистиллированной воды и внести аликвотно в первую 75 мл 0,1 н уксусной кислоты, во вторую – 50 мл, в третью – 25 мл, в четвертую – 10 мл. Довести объем раствора в каждой из четырех мерных колб до риски, тщательно перемешать.

2. Кондуктометрирование

Включить в сеть кондуктометр (клавиша on/off). Подсоединить кондуктометрический электрод. Кондуктометрирование необходимо проводить в порядке увеличения концентраций стандартных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. После того, как будут определены удельные электрические проводимости стандартных растворов, кондуктометрировать задачу, полученную у преподавателя. Для кондуктометрирования налить в химический стакан на 100 мл треть раствора, промыть в нем кондуктометрический электрод, промывные воды вылить. Налить в тот же стакан вторую треть этого же раствора, снова промыть в нем электрод, промывные воды снова

вылить. Налить в этот же стакан оставшуюся треть того же раствора, опустить в нее электрод и снять показание удельной электрической проводимости с табло кондуктометра после того, как показание установится. Так же кондуктометрировать остальные стандартные растворы и задачу. Не забывать дважды промывать электрод в последующей кондуктометрируемой задаче! Результаты измерений занести в таблицу и рассчитать, используя удельную электрическую проводимость κ , эквивалентную электрическую проводимость λ_v , степень электролитической диссоциации α и константу электролитической диссоциации K_d для всех стандартных растворов уксусной кислоты и задачи, введя формулы в соответствующие ячейки таблицы результатов с использованием программы EXCEL.

3. Запись и интерпретация результатов работы

Таблица результатов

$C_N, \left[\frac{\text{г-экв}}{\text{л}} \right]$	$\kappa, \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$	$\lambda_v = \frac{\kappa}{C},$ $\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг-экв}}$	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$
0,010				
0,025				
0,050				
0,075				
0,100				
задача				

Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечно большом разбавлении растворов уксусной кислоты λ_∞ рассчитывается по закону Кольрауша и равна сумме подвижностей ацетат-аниона и протона водорода:

$$\lambda_\infty = I_a + I_k = I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + I_{\text{H}^+} = 3,5 + 31,5 = 35 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг-экв}}$$

4. Графическое оформление работы

Используя программу EXCEL, построить график зависимости $\kappa, \left[\frac{\text{См}}{\text{м}} \right]$ (ось ординат) от концентрации растворов уксусной кислоты $C_N, \left[\frac{\text{г-экв}}{\text{л}} \right]$ (ось абсцисс). По калибровочному графику на основании удельной электрической проводимости задачи определить в задаче содержание уксусной кислоты, результат проверить у преподавателя. График распечатать и приложить к отчету о проделанной работе.

5. Точность определения

$$\text{Точность определения} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{практ}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{теор}}} \cdot 100\% =$$

6. Оценка работы:

6.1.2 Определение влагосодержания топлив методом кулонометрии

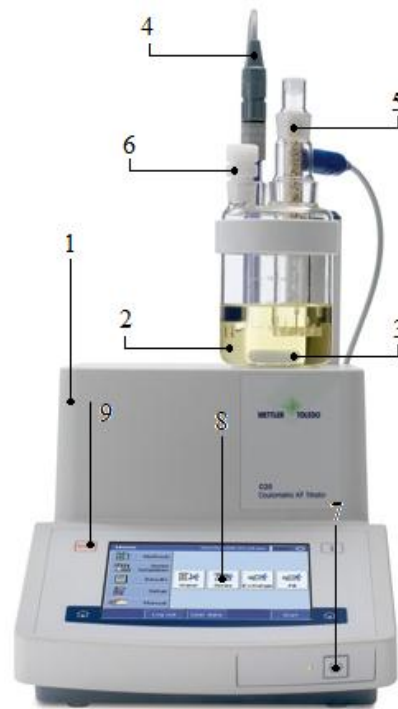
Цель работы: Ознакомиться с прибором кулонометром и сопутствующим методу обеспечением. Формировать навыки работы на кулонометре, овладеть приемами кулонометрии. Определить кулонометрически влажность разных топлив. Оценить влагосодержание топлив с установленными законодательно нормами. Совершенствовать навыки графического оформления кулонометрии.

Введение: Влагосодержание топлива – один из показателей его качества. Чем меньше влаги содержится в топливе, тем выше его качество. Показатели качества топлив (в том числе и влагосодержание) определены в постановлении Министра окружающей среды Эстонии [RT I, 29.12.2010, 153](#) (Vedelkütustele esitatavad keskkonnanõuded ning biokütuste säästlikkuse kriteeriumid ja nende tõendamise kord), согласно которому содержание влаги в топливе не должно превышать 200 мг/кг (или 200 ppm³⁸). Влагосодержание сланцевых топочных масел, представляющих собой смесь фракций сланцевой смолы и применяющихся для сжигания в котельных установках и промышленных печах, в зависимости от сорта масла находится в пределах от 0,3 до 1 масс.%. Эстонский центр стандартизации (Eesti standardikeskus; www.evs.ee) установил в качестве метода определения влагосодержания топлив кулонометрический метод по Карлу Фишеру (EVS-EN ISO 12937:2001). Кулонометр предназначен для исследования образцов с низким содержанием воды (от 1 ppm до 5 %).

Содержание работы: При помощи кулонометра определяется влагосодержание (ppm) четырех образцов различных топлив. Сравниваются полученные показания с установленными законодательно нормативами. В соответствии с этим оценивается качество топлива по данному показателю – содержанию в нем влаги.

Посуда и оборудование:

1. Кулонометр Mettler Toledo C20, с ним в комплекте:
 - а. Кулонометрическая ячейка с крышкой



- 1) Кулонометр Mettler Toledo C20
- 2) Кулонометрическая ячейка с крышкой и раствором Карла-Фишера
- 3) Встроенная магнитная мешалка с магнитной палочкой
- 4) Электрод
- 5) Генератор с влагопоглотителем
- 6) Пробка с силиконовой мембраной для ввода пробы
- 7) Кнопка включения прибора
- 8) Кнопка «KF1»
- 9) Кнопка «Reset»

³⁸ ppm – миллионная доля (промилле) – единица измерения концентрации вещества (от англ. Parts per million, читается «пи-пи-эм», «частей на миллион»).

1 ppm = 0,001 ‰ = 0,0001 % = 0,000001 = 10⁻⁶

1 % = 10000 ppm

1 ‰ = 1000 ppm

Вес ppm = г/т = мг/кг.

- b. Встроенная магнитная мешалка с магнитной палочкой
 - c. Электрод
 - d. Генератор
2. Шприц с иглой
- Аналитические весы с контейнером

Реактивы:

- 1. Раствор Карла-Фишера
 - 2. Влагопоглотитель
- Анализируемое топливо, 4 образца (бензин, дизтопливо, сланцевое масло и т.п.)

Ход работы:

1. Подготовка кулонометра к работе

Заполнить генератор влагопоглотителем и установить его в крышку кулонометрической ячейки. В нее же установить электрод и в отверстие для ввода анализируемого образца – пробку с силиконовой мембраной. Генератор и электрод подключить к кулонометру через разъемы на задней панели прибора. Заполнить кулонометрическую ячейку раствором Карла-Фишера. Раствор Карла-Фишера является очень сильным гигроскопом, поэтому в открытом виде должен находиться минимальное количество времени для предотвращения попадания в него лишней влаги. Быстро закрыть ячейку подготовленной к анализу крышкой. Включить кулонометр в сеть, кнопка включения (7) находится на передней панели кулонометра. Дождаться появления на табло кулонометра кнопки «KF1» (8).

2. Кулонометрирование

Нажать кнопку «KF1», появится окно «Запуск анализа». Нажать «ОК». Пропигнорировать появляющееся сообщение «Нет доступного соединения с LabX» нажатием клавиши «ОК». Прибор начинает работать, определяя влажность содержимого кулонометрической ячейки (начальный дрейф, мкг/мин): включается магнитная мешалка (3) и на табло кулонометра начинается построение графика зависимости изменения электродного потенциала (mV) во времени (s). Если в растворе Карла-Фишера содержимое влаги превышает 25 мкг/мин – раствор необходимо заменить. Включить аналитические весы, установить на их чашку контейнер, тарировать. Отобрать шприцем 0,5 мл анализируемого топлива, поместить шприц с топливом в контейнер на аналитических весах, тарировать. Нажать кнопку «Анализ образца», появляется окно «KF1: Добавить образец 1/1». Ввести шприцем пробу топлива в кулонометрическую ячейку через пробку с силиконовой мембраной (6), удерживая пробку, чтобы при изъятии из нее шприца не вынуть нечаянно пробку из ячейки кулонометра. Опустошенный шприц взвесить на аналитических весах в контейнере с точностью до 0,0001 г, массу инъецированного в кулонометрическую ячейку топлива сразу записать в протокол и в соответствующую графу на табло кулонометра. Нажать кнопку «Результаты» и снять с экрана кулонометра показание влажности топлива (ppm), результат анализа внести в протокол. Таким же образом проанализировать другие три образца топлив.

3. Окончание работы

Для завершения анализа нажать клавишу «Reset» (9), а для завершения работы кулонометра нажать «Выход» и «Shut down».

4. Результаты анализа, их обработка и интерпретация

Вид топлива	Начальный дрейф, мкг/мин	Масса топлива, г	Влагосодержание топлива, ppm	Соответствие норме (да, нет)
1.				
2.				
3.				
4.				

Оценить качество топлив по их влагосодержанию в соответствии с действующими нормами. Построить гистограмму влагосодержания (ppm) топлив в порядке уменьшения качества топлив. Гистограмму распечатать и приложить к отчету о работе.

5. Оценка работы:

6.1.3 Определение нитратов методом прямой потенциометрии

Цель работы: Ознакомиться с обеспечением и техникой выполнения метода прямой потенциометрии. С помощью ионселективного электрода определить концентрацию нитрат-ионов в растворе методом прямой потенциометрии. Произвести графическое оформление работы с использованием программы Excel, определить по построенному калибровочному графику содержание нитратов в контрольной задаче.

Введение: Метод прямой потенциометрии заключается в измерении потенциала электрода (или э.д.с. гальванического элемента), погруженного в исследуемый раствор, с последующим вычислением концентрации определяемых ионов по уравнению Нернста или с помощью калибровочной кривой. Для построения калибровочной кривой используют серию стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов, измеряют электродный потенциал при погружении электрода в эти растворы и строят график зависимости в системе координат «величина электродного потенциала E (mV) – концентрация определяемых ионов C ». Затем измеряют потенциал исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Оборудование, посуда:

1. рН-метр
2. Ионселективный электрод для определения нитрат-ионов со встроенным электродом сравнения
3. Аналитические весы
4. Мерная колба, 1000 мл (1 шт.), 250 мл (7 шт.)
5. Химический стакан, 150 мл (7 шт.)
6. Пипетки Мора 100 мл, 50 мл, 25 мл, 15 мл, 5 мл



Реактивы:

Нитрат натрия NaNO_3 , крист., хч или чда

Ход работы:

1. Приготовление исходного раствора, концентрация нитрат-ионов 1,00 г/л

В мерную колбу на 1 л налить немного дистиллированной воды. Внести в нее количественно навеску нитрата натрия 1,3710 г, взятую с точностью до 0,0001 г, растворить. Объем довести до риски, тщательно перемешать. Полученный раствор использовать для приготовления серии стандартных растворов.

2. Приготовление серии стандартных растворов и задачи

Пронумеровать 7 мерных колб на 250 мл, в каждую налить немного дистиллированной воды. Используя пипетки Мора соответствующих объемов, аликвотно внести в первые шесть колб следующие объемы исходного раствора: 0, 5, 15, 25, 50 и 100 мл. В седьмую колбу получить задачу у лаборанта. Объемы во всех семи колбах довести до риски дистиллированной водой, тщательно перемешать. Полученные стандартные растворы с содержанием нитратов 0; 0,02; 0,06; 0,1; 0,2 и 0,4 г/л соответственно использовать для построения калибровочного графика.



3. Подготовка к работе рН-метра

Снять колпачок с электрода, подключить электрод к прибору (гнездо для подключения находится на задней стенке прибора). Кнопкой ON/OFF включить прибор. Выбрать единицы измерения в mV нажатием клавиши рН/mV. Прибор готов к работе, когда перестанет пульсировать точка на табло. Для проведения измерений электрод погружать в исследуемый раствор и нажимать кнопку **READ**.

4. Измерение электродного потенциала стандартных растворов

Измерение электродных потенциалов стандартных растворов проводить в порядке увеличения концентрации нитрат-ионов. Для этого заполнять химический стакан на 150 мл соответствующим стандартным раствором, погружать в него ионселективный электрод для определения нитрат-ионов (со встроенным электродом сравнения), нажимать клавишу READ, снимать показания mV на шкале рН-метра после установления постоянного значения. Перед измерением электродного потенциала каждого последующего стандартного раствора промывать электрод стандартным раствором, потенциал которого будет измеряться. По окончании измерений электродных потенциалов стандартных растворов измерить также электродный потенциал исходного раствора (с концентрацией нитрат-ионов 1 г/л) и задачи. После всех измерений электрод промыть дистиллированной водой, обсушить фильтром, надеть на него колпачок и убрать в футляр. Значения электродных потенциалов (mV) внести в таблицу.

Концентрация нитратов, г/л	E, mV
1. 0	
2. 0,02	
3. 0,06	
4. 0,1	
5. 0,2	
6. 0,4	
7. 1	
8. Задача	

5. Построение калибровочного графика

По данным таблицы построить калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию нитрат-ионов (г/л), по оси ординат – величину электродного потенциала, (mV). График распечатать и приложить к отчету работе.

6. Определение концентрации нитрат-ионов в задаче

По калибровочному графику определить концентрацию нитрат-ионов (г/л) в задаче:

$$C_{\text{NO}_3^-}^{\text{практ}} =$$

7. Полученный результат проверить у преподавателя

$$\text{Точность определения} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}^{\text{практ}}}{C_{\text{NO}_3^-}^{\text{теор}}} \cdot 100\% =$$

8. Оценка работы:

6.1.4 Определение натриевой щелочи в образце натронной извести методом потенциометрического титрования

Цель работы: Освоить обеспечение и приемы метода потенциометрического титрования, его графического сопровождения и оформления с использованием программы Excel. Определить массу натриевой щелочи NaOH (г) в образце натронной извести методом потенциометрического титрования.

Содержание работы: Из образца натронной извести готовится раствор, который и предлагается для анализа. Отбираются 3 аликвоты анализируемого раствора, которые оттитровываются потенциометрически с использованием автоматического титратора и рН-метра. Перемешивание при титровании осуществляется посредством магнитной мешалки. Строятся дифференциальные кривые титрования «объем прилитого рабочего раствора – $\frac{\Delta mV}{\Delta V}$ », по которым определяется точка эквивалентности и рассчитывается содержание гидроксида натрия в образце натронной извести.

Посуда и оборудование:

1. Автоматический титратор TITRONIC T 110
2. рН-метр
3. Комбинированный стеклянный электрод
4. Магнитная мешалка
5. Мерная колба с пробкой, 50 мл
6. Химический стакан, 5 шт., 150 мл (4 стакана для титруемых проб, один – для промывания пипетки Мора)
7. Пипетка Мора, 5 мл, 50 мл
8. Чашка Петри, 35-55 мм
9. Промывалка с дистиллированной водой

Реактивы:

1. Рабочий раствор соляной кислоты, HCl, 0,1 н
2. Натронная известь, NaOH, крист., техн.

Ход работы:

1. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты

Рабочий раствор соляной кислоты HCl готовится из фиксаля.

2. Приготовление исследуемого раствора натронной извести

В чашке Петри получить у преподавателя навеску натронной извести. Перенести навеску в мерную колбу на 50 мл, в которую предварительно налить небольшое количество дистиллированной воды, растворить навеску, довести объем в колбе до риски по нижнему мениску, тщательно перемешать. В стакане на 150 мл промыть пипетку Мора на 5 мл исследуемым раствором извести, промывные воды вылить. Подготовить 4 пробы для анализа: в 4 химических стакана на 150 мл с помощью пипетки Мора отобрать по 50 мл дистиллированной воды, добавить в каждый по 5 мл исследуемого раствора пипеткой Мора, предварительно промытой исследуемым раствором натронной извести.

3. Подготовка к работе автоматического титратора TITRONIC T 110

Титратор включить в сеть. Заполнить склянку титратора рабочим раствором HCl. Заполнить бюретку титратора рабочим раствором с помощью кнопки **F** на пульте титратора. Промыть рабочим раствором бюретку титратора 10 раз и снова заполнить рабочим раствором. При промывании использовать максимальную скорость подачи



рабочего раствора соляной кислоты, равную 10. После промывания титратора установить скорость титрования на пульте титратора, равную 6.



4. Подготовка к работе pH-метра

Подключить электрод к прибору (гнездо для подключения находится на задней стенке прибора). Кнопкой «ON/OFF» включить прибор. Прибор готов к работе, когда перестанет пульсировать точка на табло. Выбрать единицы измерения в mV нажатием клавиши «pH/mV». Для проведения измерений электрод погружать в исследуемый раствор и нажимать кнопку «READ». Снимать

показания с табло потенциометра после прекращения пульсации точки.

5. Потенциометрическое титрование исследуемого раствора

Титровать каждую пробу. Для этого погрузить в анализируемый раствор магнитную мешалку, опустить в него стеклянный электрод. Включить магнитную мешалку, отрегулировать интенсивность перемешивания раствора. Мешалку отключить только после окончания титрования пробы. Снять показания mV до начала титрования нажатием кнопки «READ» (после прекращения пульсации точки на табло потенциометра). Наконечник бюретки титратора поместить в стакан с исследуемым раствором (не погружая непосредственно в раствор) и закрепить в этом положении.



С помощью кнопки «->» на пульте титратора приступить к титрованию исследуемого раствора рабочим раствором соляной кислоты HCl. После добавления каждой порции рабочего раствора нажимать кнопку «READ» и снимать показания с табло потенциометра (в единицах mV) после прекращения пульсации точки. Первую пробу титровать грубо, добавляя рабочий раствор по 0,5 мл. Остальные пробы титровать вблизи точки эквивалентности с шагом 0,1 мл. По достижении точки эквивалентности перетитровать пробу для завершения построения кривой титрования и точного выявления ее пика. По результатам опыта заполнить таблицу 1, используя программу Excel, причем расчетные значения (колонки 3, 4, и 5) определить, введя в Excel соответствующие формулы для расчета:

Таблица 1

1	2	3	4	5
V_{HCl} , мл	mV	ΔV , мл	ΔmV	$\frac{\Delta mV}{\Delta V}$
0				
и т.д.				

Таким образом провести титрование всех четырех проб исследуемого раствора натронной извести, получив 4 таблицы с результатами.

Перед каждым титрованием электрод промывать дистиллированной водой. После проведения титрования титратор промыть дистиллированной водой, заполнив водой склянку титратора. Рабочий раствор

при этом слить в склянку с соответствующей этикеткой. Электрод снова промыть дистиллированной водой, отсоединить от рН-метра, надеть на него колпачок с насыщенным раствором KCl и положить в футляр.

6. Обработка и интерпретация полученных результатов:

6.1. Графическое оформление работы

По результатам титрования на каждую из четырех аликвот построить дифференциальные кривые титрования, откладывая по оси абсцисс значения объема рабочего раствора (V_{HCl} , мл), по оси ординат - $(\frac{\Delta mV}{\Delta V})$. Точка эквивалентности определяется по пику на кривой

титрования, отвечающему эквивалентному объему рабочего раствора соляной кислоты, пошедшему на титрование пробы натронной извести. По графику определить V_{HCl} , пошедший на титрование натронной извести, рассчитать содержание NaOH в каждой пробе.

6.2. Титрование

Объем рабочего раствора соляной кислоты HCl, пошедший на титрование, мл:

- 1 аликвота (грубое титрование), мл
- 2 аликвота, мл
- 3 аликвота, мл
- 4 аликвота, мл

6.3. Расчет результатов титрования*

*- при расчете среднего значения результаты грубого титрования не учитывать!

$$m_{NaOH}^{I, \text{ груботитрование}} = \frac{C_{N HCl} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{NaOH}}{1000} \cdot V_{HCl (\text{эkv})} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{1000} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{50}{5} = 0,04 \cdot V_{HCl} =$$

$$m_{NaOH}^{II} = \frac{C_{N HCl} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{NaOH}}{1000} \cdot V_{HCl (\text{эkv})} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{1000} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{50}{5} = 0,04 \cdot V_{HCl} =$$

$$m_{NaOH}^{III} = \frac{C_{N HCl} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{NaOH}}{1000} \cdot V_{HCl (\text{эkv})} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{1000} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{50}{5} = 0,04 \cdot V_{HCl} =$$

$$m_{NaOH}^{IV} = \frac{C_{N HCl} \cdot \Gamma - \text{ЭКВ}_{NaOH}}{1000} \cdot V_{HCl (\text{эkv})} \cdot \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{1000} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{50}{5} = 0,04 \cdot V_{HCl} =$$

Расчет среднего значения:

$$m_{NaOH}^{\text{практ}} = \frac{m_{NaOH}^{II} + m_{NaOH}^{III} + m_{NaOH}^{IV}}{3} =$$

9. Полученный результат проверить у преподавателя

$$\text{Точность определения} = \frac{m_{NaOH}^{\text{практ}}}{m_{NaOH}^{\text{теор}}} \cdot 100 \% =$$

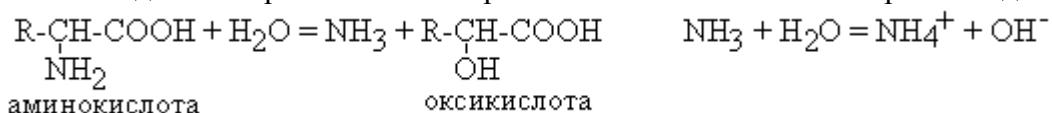
10. Оценка работы:

6.2 Фотометрия и спектрофотометрия

6.2.1 Спектрофотометрическое определение аммонийного азота

Цель работы: Определить спектрофотометрически содержание аммония (мг/л) в пробе. Формировать и совершенствовать приемы спектрофотометрических определений, графического оформления метода.

Введение: Загрязнение почв и вод ионами аммония происходит в результате биохимического дезаминирования белков растительного и животного происхождения:

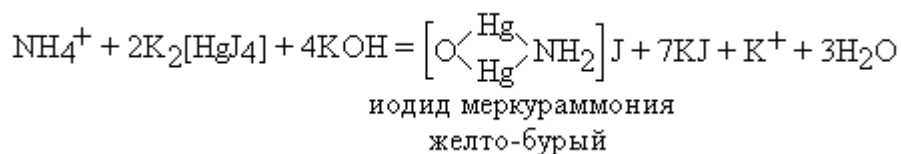


Повышенное содержание аммония в водах говорит об их недавнем загрязнении. Затем аммоний в результате биохимических процессов перейдет в другие формы азота – нитритную NO_2^- и нитратную NO_3^- :

- При наличии растворенного в воде кислорода бактерии рода *Nitrosomonas* окисляют аммиак до нитритов: $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- В избытке кислорода бактерии рода *Nitrobacter* окисляют нитриты до нитратов:
 $2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{HNO}_3$

Этот процесс получил название *нитрификации*.

В основе определения лежит реакция взаимодействия ионов аммония NH_4^+ со щелочным раствором тетраиодомеркурата калия – реактивом Несслера, в результате которой образуется желто-бурый иодид меркураммония, определяемый спектрофотометрически при длине волны 430 нм (синий светофильтр):



Для маскировки мешающего влияния ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и других вводят тартрат калия-натрия (сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Воды с повышенной цветностью предварительно коагулируют сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. При малой концентрации ионов аммония раствор иодида меркураммония желтого цвета, при большей – оранжевого и при значительной – красно-бурого.

Методика предназначена для определения аммиачного азота в сточных, поверхностных (речная, морская, озерная) и подземных водах, питьевой воде, а также в конденсате турбин и химочищенной воде с содержанием аммония от 0,05 до 5 мг/л. Допустимое содержание аммония в водоемах культурно-бытового назначения 0,1 мг/л, в питьевой воде – 0,5 мг/л.

Суть работы: Готовятся 7 стандартных растворов с известным содержанием аммония. При помощи спектрофотометра определяются их оптические плотности. Строится калибровочный график зависимости оптических плотностей стандартных растворов от концентрации аммония. Спектрофотометрируется контрольная задача, по калибровочному графику определяется содержание в ней аммония.

Обеспечение работы

0. Реактивы (квалификация «ч.д.а.» или «х.ч.»):

1. Реактив Несслера
2. Тартрат калия-натрия (сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), крист.
3. Хлорид аммония, NH_4Cl , крист

• Посуда и принадлежности:

1. Спектрофотометр
2. Спектрофотометрическая кювета, 10 мм
3. Мерная колба, 50 мл, (8 шт.), 200 мл, 250 мл

4. Мерная пипетка, 25 мл
5. Пипетка Мора, 1 мл, 10 мл
6. Химический стакан, 100 мл, 50 мл
7. Чашка Петри, 45 мм
8. Мерный цилиндр, 25 мл
9. Воронка, 60 мм
10. Весы технохимические
11. Весы аналитические
12. Промывалка с дистиллированной водой

Ход работы:

1. Приготовление 30 г 30 %-го раствора сегнетовой соли

В химическом стакане на 100 мл взвесить 12 г сегнетовой соли (взвешивать на технохимических весах) и растворить соль в 18 миллилитрах воды (отбирать мерным цилиндром), тщательно перемешать

2. Приготовление исходного раствора 1 (из расчёта NH_4^+ 250 мг/л)

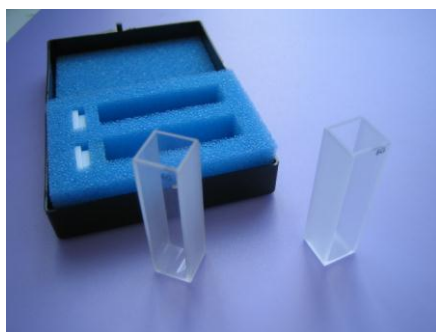
В мерную колбу на 200 мл налить немного дистиллированной воды. Перенести в нее количественно точную навеску 0,1483 г хлорида аммония NH_4Cl (погрешность взвешивания не должна превышать 0,0002 г), растворить, разбавить водой до риски на колбе (по нижнему мениску, мениск – на уровне глаз), тщательно перемешать. Полученный исходный раствор 1 годен в день приготовления и используется для приготовления исходного раствора 2.

3. Приготовление исходного раствора 2 (из расчёта NH_4^+ 10 мг/л)

В мерную колбу на 250 мл налить немного дистиллированной воды. Перенести в нее аликвотно 10 мл исходного раствора 1, растворить, разбавить водой до риски на колбе, тщательно перемешать. Приготовленный таким образом исходный раствор 2 используется для приготовления серии стандартных растворов.

4. Приготовление серии стандартных растворов

Пронумеровать 8 мерных колб объемом по 50 мл. Семь из них использовать для приготовления серии стандартных растворов, в восьмую лаборант внесет определенное количество аммония – это контрольная задача. Налить в каждую мерную колбу немного дистиллированной воды и аликвотно внести в первые семь колб соответственно 0, 2, 5, 10, 15, 20 и 25 мл исходного раствора 2, в восьмую колбу взять у лаборанта задачу. Во все восемь мерных колб добавить по 0,5 мл 30 %-ного раствора сегнетовой соли, перемешать, ввести по 1 мл раствора Несслера, перемешать, разбавить водой до риски, тщательно перемешать. Через 5 минут спектрофотометрировать при длине волны 430 нм сначала стандартные растворы, начиная от наименее концентрированного, затем – задачу.



5. Измерение оптической плотности стандартных растворов

Перед включением проверить, чтобы внутри спектрофотометра не было кюветы. Подключить спектрофотометр к сети. Кнопка включения находится на задней стенке спектрофотометра. После включения появится надпись “PLEASE WAIT”. Дождаться появления шести галочек и надписи “HOME”. После

этого прибор готов к работе. Ввести длину волны 430 нм. Для этого выбрать позицию “FIXED”, нажать кнопку “ENTER” и далее позицию “WAVELENGTH”, нажать кнопку “ENTER” и ввести нужную длину волны (430) с цифровой клавиатуры, затем нажать кнопку “ENTER”. Значение длины волны появится в верхнем правом углу экрана. Измерить нулевую пробу (содержит все проявляющие реагенты, но не содержит определяемого компонента, обычно стандартный раствор 1). Для этого поместить кювету с раствором в спектрофотометр и нажать кнопку “ZERO”. На экране, в левом нижнем углу, появится надпись “ZEROING” (обнуление), и через несколько секунд в верхнем правом углу появится 0,000А – нулевая точка абсорбции. Для измерения серии стандартных растворов промывать кювету раствором, оптическая плотность которого будет измеряться, обсушивать кювету с внешней стороны фильтром, помещать кювету с раствором в спектрофотометр, закрывать крышку, нажимать кнопку “RUN”, на экране, в левом нижнем углу при этом будет появляться надпись “INTEGRATING” (измерение), а затем на табло – значение оптической плотности. Таким образом определить оптические плотности семи стандартных растворов и контрольной задачи, причем последнюю определять четырежды, выливая задачу из кюветы, снова заполняя кювету и спектрофотометрируя пробу. Результаты измерений занести в таблицу 1:



Таблица 1

Концентрация аммония, мг/л	Оптическая плотность D	Концентрация аммония, мг/л	Оптическая плотность D
1. 0		5. 3	
2. 0,4		6. 4	
3. 1		7. 5	
4. 2		8. Задача	

6. Построение калибровочного графика

По данным таблицы построить калибровочный график, откладывая по оси X концентрации стандартных растворов аммония ($C_{\text{NH}_4^+}$, мг/л), а по оси Y – их оптические плотности. График распечатать и приложить к отчету о данной работе.

11. Определение концентрации аммония в задаче

Используя калибровочный график, определить концентрацию аммония в задаче:

$$C_{\text{NH}_4^+}, \text{ мг / л} =$$

12. Полученный результат проверить у преподавателя

$$\text{Точность определения} = \frac{C_{\text{NH}_4^+}^{\text{определена на практике}}}{C_{\text{NH}_4^+}^{\text{теоретическое значение}}} \cdot 100\% =$$

13. Оценка работы:

6.3 Хроматография

6.3.1 Разделение и обнаружение катионов в воде методом бумажной радиальной хроматографии.

Цель работы: Используя метод бумажной радиальной хроматографии провести разделение и качественное определение состава смеси катионов тяжелых металлов: Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} в воде.

Оборудование:

- Разделительная камера из двух оснований чашек Петри, 6 шт (1 контрольная проба + 5 индивидуальных катионов)
- Бумажный диск, 6 шт
- Капилляр для нанесения пробы
- Промывалка
- Электроплитка
- Пипетки для реактивов-проявителей, 8 шт

Реактивы:

- Соляная кислота, HCl, 2M раствор
- Ацетон
- Водные растворы солей индивидуальных катионов
- Реагенты для обнаружения катионов
- Анализируемая вода, содержащая смесь катионов

Выполнение работы:

1. Предварительная подготовка.

Радиальную хроматограмму получают в камере, состоящей из двух оснований чашек Петри равного диаметра, между которыми помещают бумажный диск несколько большего диаметра (6,5см или 5,5см в зависимости от размера камеры). В нижнюю часть камеры наливают смесь (7:1) ацетона и 2M HCl.

При хроматографировании с «хвостиком» вырезают по радиусу бумажного диска полоску шириной 2-3мм, отрезают от неё примерно 1см, загибают ее перпендикулярно диску.

2. Нанесение образца на бумажный диск.

В центр бумажного диска с «хвостиком» наносят каплю раствора 1, содержащего катион Ni^{2+} и подсушивают получившееся пятно. Если концентрация ионов в растворе мала, наносят на высушенное пятно еще одну каплю анализируемого раствора и снова пробу подсушивают.

В центр следующего диска с «хвостиком» наносят каплю раствора 2, содержащего катион Cu^{2+} и подсушивают получившееся пятно.

Аналогичным образом в центр каждого из следующих дисков наносят растворы солей 3,4,5, содержащие, соответственно, катионы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и подсушивают пятна.

На последний диск в центр наносят каплю *контрольного раствора*, выданного преподавателем.

3. Получение хроматограммы.

Помещают каждый диск в свою камеру, опустив «хвостик» в растворитель. Время хроматографирования при подведении растворителя через «хвостик» около двух часов. Отмечают фронт растворителя и высушивают бумажный диск. Разделяемые ионы располагаются вокруг центра диска кольцами разного диаметра.

4. Обнаружение катионов.

- При **проявлении хроматограмм каждого из индивидуальных катионов** проводят капилляром с соответствующим реагентом из центра диска по радиусу. Таблица реагентов-проявителей приведена ниже. Если для обнаружения катиона существует несколько реагентов-проявителей, то хроматограмму разрезают на несколько секторов и каждый сектор обрабатывают своим реагентом.
- При **анализе контрольной смеси** полученный диск нужно разрезать на сектора и обработать каждый сектор только одним реагентом – проявителем для выявления наличия в смеси какого-либо индивидуального катиона.

Таблица 1. Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

Катион	Реагент	Цвет зоны
Pb ²⁺	Иодид калия Хромат калия	Желтый желтый
Co ²⁺	Роданид калия или роданид аммония	синий
Cd ²⁺	Роданид калия или роданид аммония Сульфид натрия	Розово-оранжевый желтый
Cu ²⁺	Рубеановая кислота Гексацианоферрат(II) калия	Черный Темно-вишневый (бордо)
Ni ²⁺	Диметилглиоксим, аммиачный раствор	розовый

Сделать вывод о наличии в анализируемой воде катионов тяжелых металлов.

Протокол лабораторной работы оформить в виде таблицы:

Обнаруженный катион	Реагент, с помощью которого обнаружили катион	Цвет хроматографической зоны

Указать время хроматографирования. Хроматограмму наклеить в отчет.

6.4 Рефрактометрия

6.4.1 Рефрактометрическое определение бинарных органических смесей

Цель работы: Формировать навыки работы на рефрактометре, ознакомиться с устройством рефрактометра, овладеть приемами рефрактометрии. Определить рефрактометрически состав (об. %) бинарной органической смеси бензол-ацетон.

Содержание работы: Готовится и рефрактометрируется ряд стандартных образцов бинарной органической смеси ацетон-бензол. Строится калибровочный график зависимости показателей преломления от состава смеси. Рефрактометрируется задача. По калибровочному графику определяется ее состав в объемных процентах.

Посуда и оборудование:

1. Рефрактометр Abbemat 550
2. Автоматическая пипетка
3. Пробирка с пробкой (пробка не резиновая!), 15 мл, 8 шт.
4. Пипетка
5. Ватные тампоны

Реактивы:

1. Бензол, C_6H_6 , чда или хч
2. Ацетон, $CH_3-CO-CH_3$, чда или хч



Рефрактометр Abbemat 550.

1. Приготовление серии стандартных растворов

Серия стандартных растворов состоит из 9 образцов. Первый образец – чистый бензол, девятый образец – чистый ацетон. Семь пробирок нумеруют, начиная с 2 и заканчивая 8. В восьмую пробирку получают задачу у преподавателя. В семи пронумерованных пробирках смешивают бензол и ацетон, руководствуясь следующей таблицей (объемы реагентов отбирают автоматической пипеткой):

Содержание ацетона в смеси, об.%	Объем ацетона, мл	Объем бензола, мл	Показатель преломления n_D^{20}
1. 0	-	10	
2. 10	1	9	
3. 20	2	8	
4. 30	3	7	
5. 50	5	5	
6. 70	7	3	
7. 80	8	2	
8. 90	9	1	
9. 100	10	-	
10. Задача			

Закрывать пробирки пробками (пробки не должны быть резиновыми, так как компоненты смеси могут их растворить), содержимое пробирок тщательно перемешать.

2. Подготовка рефрактометра к работе

Включить рефрактометр в сеть, кнопка включения находится на задней стенке рефрактометра. Подождать, пока произойдет инициализация и настройка прибора, вследствие чего на табло рефрактометра появятся следующие окна: «Показатель преломления» (1.1), «Задать температуру» (1.2), «Температура» (1.3), «Текущая длина волны» (1.4) и «Мастер состояния» (1.5). Звуковым сигналом прибор оповестит о своей готовности к работе. Установить температуру рефрактометрирования 20°C нажатием клавиши «Задать температуру» (1.2) и введя цифру 20.

3. Рефрактометрирование

С помощью рефрактометра определить показатели преломления n_D^{20} сначала девяти растворов стандартной серии, затем – задачи. Для этого снять крышку призмы (3), нанести пипеткой на призму (2) каплю раствора (задачи) так, чтобы призма была заполнена полностью и не содержала воздушных пузырей. Закрывать крышку призмы, нажать клавишу «Старт» (1.8), дождаться,



пока образец масла термостатируется до заданной температуры (20°C; 1.3) и снять значение показателя преломления соответствующего раствора с табло рефрактометра «Показатель преломления» (1.1). При смене рефрактометрируемых образцов призму рефрактометра промывать чистым ацетоном и вытирать насухо ватным тампоном (*осторожно! Не поцарапать призму!*). Результаты рефрактометрирования всех образцов стандартной серии и задачи записать в таблицу. После завершения работы промыть ацетоном и высушить призму рефрактометра, закрыть ее крышкой, прибор отключить.

4. Обработка и интерпретация полученных результатов

4.1. Графическое оформление работы

По данным таблицы, используя программу Excel, построить график зависимости показателя преломления от состава смеси (об.%) в пробе, откладывая по оси абсцисс содержание ацетона (об.%) в смеси с бензолом, а по оси ординат – значения показателей преломления n_D^{20} . График распечатать и приложить к отчету работе.

4.2. Определение состава бинарной смеси ацетон-бензол в задаче:

Используя калибровочный график зависимости показателя преломления от состава смеси ($n=f(C(\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{об.}\%)$), определить содержание сначала ацетона, затем – бензола в анализируемой задаче в объемных процентах:

$$C_{\text{ацетона}}^{\text{практ}} =$$

$$C_{\text{бензола}}^{\text{практ}} =$$

5. Полученный результат проверить у преподавателя

$$\text{Точность определения} = \frac{C^{\text{практ}}}{C^{\text{теор}}} \cdot 100\% =$$

6. Оценка работы:

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Бартковский А. М. и др. под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. . Физические величины: справочник. Москва, «Энергоатомиздат», 1991;
2. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. Москва, «Высшая школа», 1972;
3. Васильев В.П., Аналитическая химия, физико-химические метода анализа, том 2, Москва, «Высшая школа», 1989;
4. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1980;
5. Гамеева О.С. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1978;
6. Голосницкая В.А. и др. Анализ природных и сточных вод. Новочеркасск, 1989;
7. Гороновский И.Т.и др., "Краткий справочник по химии", Киев, "Наукова думка", 1978;
9. Гурвич Я.А., Химический анализ. Москва, «Высшая школа», 1985;
10. Дьяков А.О. и др. Физико-химические методы анализа. Спектральные методы анализа: учебное пособие. СПб., СПбГТУ, 1999;
11. Зефилов Н. С. (гл. ред.) Химическая энциклопедия. Москва, «Большая Российская Энциклопедия», 1995;
12. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Москва, «Химия», 1977;
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, «Химия», 1989;
14. Ляликов Ю.С. Задачник по физико-химическим методам анализа. Москва, «Химия», 1972;
15. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Москва, «Химия», 1974;
16. Ольшанова К.М., Пискарева С.К., Барашков К.М., Аналитическая химия, Москва, «Химия», 1980;
17. Пикеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. Москва, «Химия», 1977;
18. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой "Краткий справочник физико-химических дисциплин", Л., "Химия", 1983;
19. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., "Химия", 1991;
20. Фомин, Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник. Москва, «Протектор», 2000;
21. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Журнал аналитической химии. 1999; т. 54; № 9, с. 949 – 956;
22. Плэмбек Д., Электрохимические методы анализа, пер. с англ., М., 1985;
23. Агасян П. К., Николаева Е. Р., Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод), М., 1986;
24. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов, пер. с англ., М., 1986;
25. <http://e-science.sources.ru/>
26. http://www.nnov.rgotups.ru/files/uch_lit/elib/books/2590.pdf
27. <http://dic.academic.ru/>
28. <http://www.xumuk.ru/>
29. <http://chemanalytica.com/spravochniki/>
30. <http://www.paar.ru/>
31. <http://mt.com/>
32. <http://www.spec-kniga.ru/>
33. <http://nigma.ru/>
34. <http://www.eurolab.ru/>

5. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е. К. Практикум по органической химии: Учеб. Пособие для студентов строит. Спец. вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001.-187 с.,ил.
6. Б. Г. Беленький. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, пер. с англ., т. 1, М., 1982, с. 58-151.
7. Васильев В. П. Аналитическая химия, В 2 кн. Кн. 2 Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004 – 384 с.
8. Волынец М. П., Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе, М., 1974
9. Березкин В. Г., Бочков А. С. Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы, М., 1980
10. Кирхнер Ю., Тонкослойная хроматография, пер. с англ., М., 1981
11. Беленький Б. Г., Волынец М. П., Ганкина Э. С., "Журнал. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева", 1983, т. 28, № 1, с. 30-34.
12. <http://ochem.jsd.claremont.edu/> - видео во ТСХ
13. <http://www.fizlabpribor.ru/TLC/TLC.php> - приборы
14. <http://www.alfaklass.com.ua/tlc.php> - приборы
15. Химическая информационная сеть <http://www.chem.msu.ru/zorkii/istkhim/chromat.html>
1. Сайт о химии для химии <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5089.html>
16. 3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т.: Пер. с англ./ под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М.Отто, М.Видмера.- М.: «Мир»: ООО «Изд-во АСТ», 2004.
17. 4. М.Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006
18. 5. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П.Морозова, Л.А.Кочергина; под рук. В.П.Васильева.- 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004
19. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. В. П. Васильев.- М.: Дрофа, 2005
20. Основы аналитической химии. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2000.
21. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Учеб. пособие для вузов. Под ред. проф. Б.В.Июффе, Л., Химия, 1978
22. 7.Г. Юинг Инструментальные методы химического анализа. - М.: Мир, 1989.
23. Б. Г. Беленький. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, пер. с англ., т. 1, М., 1982, с. 58-151.
24. Васильев В. П. Аналитическая химия, В 2 кн. Кн. 2 Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004 – 384 с.
25. Волынец М. П., Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе, М., 1974
26. Березкин В. Г., Бочков А. С. Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы, М., 1980
27. Кирхнер Ю., Тонкослойная хроматография, пер. с англ., М., 1981
28. Беленький Б. Г., Волынец М. П., Ганкина Э. С., "Журнал. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева", 1983, т. 28, № 1, с. 30-34.
29. <http://ochem.jsd.claremont.edu/> - видео во ТСХ
30. <http://www.fizlabpribor.ru/TLC/TLC.php> - приборы
31. <http://www.alfaklass.com.ua/tlc.php> - приборы