

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ФАХОВИЙ КОЛЕДЖ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Фізико-хімічний аналіз»

спеціальність 101 "Екологія"

2022 р.

ЗМІСТ

Лекція 1. Вступ.....	3
РОЗДІЛ I ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	
Тема 1.1 Фотометричні методи аналізу	
Лекція 2 Теоретичні основи фотометричних методів аналізу.....	8
Лекція 3 Закони поглинання електромагнітного випромінювання середовищем.....	9
Лекція 4 Основний закон фотометрії.....	11
Лекція 5 Відхилення від основного закону фотометрії.....	13
Лекція 6 Візуальні методи визначення концентрації.....	16
Лекція 7 Фотоелектроколориметрія.....	18
Лекція 8 Прилади абсорбційної спектроскопії.....	22
Лекція 9 Практичне застосування фотометричних вимірювань.....	25
Лекція 10 Спеціальні методи фотометричного аналізу	29
Тема 1.2 Нефелометричний та турбідиметричний методи аналізу	
Лекція 11 Теоретичні основи методів нефелометрії та турбідиметрії.....	32
Лекція 12 Інструментальні методи аналізу каламутних розчинів.....	34
Тема 1.3 Люмінесцентні методи аналізу	
Лекція 13 Теоретичні основи люмінесцентного методу.....	36
Лекція 14 Закони люмінесценції.....	37
Лекція 15 Практичне застосування люмінесцентних вимірювань.....	39
Лекція 16 Апаратура люмінесцентного аналізу.....	42
Тема 1.4 Рефрактометричний метод аналізу.	
Лекція 17 Теоретичні основи рефрактометричного методу аналізу.....	44
Лекція 18 Апаратура рефрактометричного методу.....	45
Лекція 19 Практика рефрактометричних вимірювань.....	47
Тема 1.5 Поляриметричний метод аналізу.	
Лекція 20 Теоретичні основи поляриметричного методу аналізу.....	50
Лекція 21 Практика поляриметричних вимірювань.....	52
Лекція 22 Апаратура поляриметричного методу.....	53
РОЗДІЛ II ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	
Тема 2.1 Кондуктометричний метод аналізу	
Лекція 23 Теоретичні основи кондуктометричного методу, кількісний аналіз.....	57
Лекція 24 Практика кондуктометричних вимірювань	59
Лекція 25 Високочастотне титрування.....	64
Лекція 26 Апаратура кондуктометричного методу.....	66
Тема 2.2. Потенціометричний метод аналізу.	
Лекція 27 Теоретичні основи потенціометричного методу.....	71
Лекція 28 Електроди в потенціометрії.....	74
Лекція 29 Основні прийоми іонометричного аналізу.....	76
Лекція 30,31 Потенціометричне титрування.....	77
Лекція 32 Апаратура потенціометричного методу.....	84
Тема 2.3. Електроаналіз	
Лекція 33 Теоретичні основи електроаналізу.....	90
Лекція 34 Електрогравіметричний метод аналізу.....	93
Лекція 35 Різні види електролізу.....	94
Лекція 36 Умови електрогравіметричних вимірювань.....	96
Лекція 37 Кулонометричний метод аналізу.....	97

Лекція 38 Апаратура кулонометричного методу аналізу.....	100
Лекція 39 Експрес- аналізатори.....	102
Лекція 40 Теоретичні основи полярографічного методу.....	106
Лекція 41 Полярограма.....	108
Лекція 42 Кількісний полярографічний аналіз.....	110
Лекція 43,44 Різні види полярографії.....	112
Лекція 45 Амперометричне титрування.....	114
РОЗДІЛ III ХРОМАТОГРАФІЯ	
Лекція 46 Теоретичні основи методу.....	118
Лекція 47,48 Адсорбційна хроматографія.....	120
Лекція 49 Розподільвальна хроматографія.....	122
Лекція 50 Осадова хроматографія.....	125
РОЗДІЛ IV ІНШІ СУЧАСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	
Лекція 51 Термічні методи аналізу.....	127
Лекція 52 Кінетичні методи аналізу.....	128
Лекція 53 Радіометричні методи аналізу.....	130
Лекція 54 Мас-спектрометричні методи аналізу.....	134
Лекція 55 Біологічні методи аналізу.....	136

Лекція 1. Вступ

1. Сутність, особливості та область застосування ФХМА.
2. Класифікація ФХМА
 - 2.1 За властивостями, покладеними в основу методів
 - 2.2 За методичними прийомами
3. Правила графічної обробки результатів аналізу.

1 Сутність, особливості та область застосування ФХМА.

Всі фізико-хімічні методи аналізу базуються на використанні залежності фізико-хімічної властивості речовини, що називають аналітичним сигналом або просто сигналом, від природи речовини і його вмісту в аналізованій пробі. У класичних методах хімічного аналізу як така властивість використовуються або маса осаду (гравіметричний метод), або об'єм реактиву, витрачений на реакцію (титриметричний аналіз). Однак хімічні методи аналізу не в змозі були задовольнити різноманітні запити практики, що особливо зросло як результат науково-технічного прогресу й розвитку нових галузей науки, техніки й народного господарства в цілому. Поряд із чорною й кольоровою металургією, машинобудуванням, енергетикою, хімічною промисловістю й іншими традиційними галузями велике значення для промислово-енергетичного потенціалу країни стали мати освоєння атомної енергії в мирних цілях, розвиток ракетобудування й освоєння космосу, прогрес напівпровідникової промисловості, електроніки й ЕОМ, широке застосування чистих і надчистих речовин в техніці. Розвиток цих і інших галузей поставив перед аналітичною хімією завдання знизити межу виявлення до 10^{-5} ... 10^{-10} %. Тільки при вмісті так званих «заборонених» домішок не вище 10^{-5} % жаростійкі сплави зберігають свої властивості. Приблизно такий же вміст домішки гафнію допускається в цирконії при використанні його як конструкційного матеріалу ядерної техніки. (Спочатку цирконій був помилково забракований як конструкційний матеріал цієї галузі саме через забруднення гафнієм). Ще менший вміст забруднень (до 10^{-10} %) допускається в матеріалах напівпровідникової промисловості (кремнії, германії й ін.). Істотно змінюються властивості металів, вміст домішок у яких перебуває на рівні 10^{-5} % і менше. Наприклад, хром і берилій стають ковкими і тягучими, вольфрам і цирконій стають пластичними, а не крихкими. Визначення настільки малих кількостей речовин гравіметричним або титриметричним методом практично неможливе, і тільки застосування фізико-хімічних методів аналізу, що мають набагато більш низьку межу виявлення, дозволяє вирішувати аналітичні завдання такого роду.

Іншою важливою особливістю фізико-хімічних методів аналізу є їх експресність, високий темп одержання результатів. Сучасні автоматичні квантометри дозволяють одержувати результати буквально через кілька хвилин після надходження проби в лабораторію. Своєчасна інформація про склад сировини дає можливість технологам активно втручатися в хід технологічного процесу і вводити необхідні корективи. Досить істотне значення має експресність аналізу й у металургійному виробництві, де корегувати склад сталі можна по ходу плавки залежно від результатів аналізу. Скорочення часу плавки, що нерідко залежить від швидкості аналізу, дає великий економічний ефект, знижуючи енергетичні й інші витрати.

Фізико-хімічні методи дозволяють проводити аналіз на відстані. Яскравими прикладами є аналіз місячного ґрунту, виконаний рентгенофлуоресцентним приладом безпосередньо на місяцеході, визначення складу атмосфери, що оточує планету Венера, і т.д. Важливе практичне значення має дистанційний аналіз у земних умовах, наприклад, коли аналізуються препарати високої радіоактивності, токсичності, а також при аналізі морських вод на великих глибинах і рішенні інших аналогічних аналітичних завдань.

Багато приладів, що використовуються у фізико-хімічних методах аналізу, дозволяють автоматизувати процес аналізу або деякі його стадії. Автоматичні газоаналізатори контролюють склад повітря в шахтах. У металургійній промисловості широко застосовують високоавтоматизовані оптичні рентгенівські квантометри. В значній мірі автоматизований газовий хроматографічний аналіз у нафтохімічній, коксохімічній і іншій галузях промисловості. Нерідко прилади фізико-хімічних методів аналізу використовують безпосередньо у виробництві як датчики відповідних сигналів, наприклад, при регулюванні рН розчинів або корегуванню концентрації компонентів.

Аналіз за допомогою деяких фізико-хімічних методів може бути виконаний без руйнування аналізованого зразка (недеструктивний аналіз), що має велике значення для деяких галузей промисловості, а також для криміналістики, медицини й т.д. Недеструктивний аналіз може бути виконаний рентгенофлуоресцентним, радіоактиваційним і деякими іншими методами. Часто практичний інтерес представляє не загальний вміст якогось-небудь елемента в пробі, а його розподіл по поверхні зразка - так званий локальний аналіз - визначення елемента в даній «точці» зразка. Цей аналіз має значення в металознавстві й інших областях, де склад окремих включень визначає якість матеріалу, а також у мінералогії, криміналістиці, археології й т.д. Виконується локальний аналіз рентгеноспектральним методом. Електрони збирають у дуже тонкий пучок діаметром 1 мкм і менше (електронний зонд) і направляють його в необхідну точку зразка. За характеристиками виникаючого рентгенівського випромінювання судять про вміст елементів в «точці». Для цілей локального аналізу використовується також техніка лазерної мікроспектроскопії.

Перспективним є використання ЕОМ в аналітичній хімії не тільки для розрахунку результатів аналізу й статистичної обробки, але й для рішення інших аналітичних завдань. За допомогою ЕОМ можна більш надійно виділяти аналітичний сигнал. ЕОМ, вбудовані в спектрофотометр і в інші аналітичні прилади, значно розширюють можливості цих приладів.

Похибка аналізу фізико-хімічними методами становить у середньому 2...5 %, що перевищує похибку класичних методів аналізу. Однак таке порівняння похибок не цілком коректне, тому що стосується різних концентраційних областей. При невеликому вмісті визначуваного компонента (порядку 10^{-3} % і менш) класичні хімічні методи аналізу взагалі непридатні, при більших концентраціях фізико-хімічні методи успішно суперничають із хімічними, а такі методи аналізу, як кулонометрія, навіть перевищують їх по точності.

Слід зазначити також, що похибка аналізу фізико-хімічними методами має тенденцію знижуватися за рахунок конструювання прецизійних аналітичних приладів і розробки більш досконалих аналітичних методик.

Однак хімічні методи аналізу свого значення не втратили. Вони незамінні там, де при високому вмісті потрібна висока точність і немає серйозних обмежень за часом (наприклад, аналіз готової продукції, арбітражний аналіз, виготовлення еталонів). Істотним недоліком більшості фізико-хімічних методів є те, що для їхнього практичного застосування потрібні еталони, стандартні розчини й градувальні графіки.

2 Класифікація ФХМА

2.1 За властивостями, покладеними в основу методів

В групі фізико-хімічних методів аналізу іноді виділяють фізичні методи. Однак досить строгого й однозначного критерію для цього немає, тому виділення фізичних методів принципового значення не має.

Загальне число фізико-хімічних методів аналізу досить велике - воно становить кілька десятків. Найбільше практичне значення серед них мають наступні:

- спектральні та інші оптичні методи, що базуються на дослідженні оптичних властивостей аналізованих систем (фотометричні, нефелометричні і турбідиметричні, люмінесцентні, рефрактометричні, поляриметричні, спектральні);
- електрохімічні методи, що базуються на дослідженні електрохімічних властивостей аналізованих систем (кондуктометричний, потенціометричний, електрогравіметричний, кулонометричний, полярографічні);
- методи аналізу, що базуються на дослідженні інших властивостей аналізованих систем (мас-спектрометричний, термометричні, радіохімічні, кінетичні та ін.);
- хроматографічні методи, що базуються на явищі адсорбції (іонна, адсорбційна, розподільвальна та осадова хроматографія).

Серед зазначених трьох груп найбільш значною по числу методів і важливою за практичним значенням є група спектральних і інших оптичних методів аналізу. Вона включає методи емісійної атомної спектроскопії, атомно-абсорбційної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, спектро-фотометрії, люмінесценції й інші методи, засновані на вимірюванні різних ефектів при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням.

Група електрохімічних методів аналізу, заснована на вимірюванні електричної провідності, потенціалів і інших властивостей, включає методи кондуктометрії, потенціометрії, вольтамперометрії й т.д.

У групу хроматографічних методів входять методи газової й газорідинної хроматографії, рідинної розподільної, тонкошарової, іонообмінної та інших видів хроматографії.

2.2 За методичними прийомами

Майже у всіх фізико-хімічних методах аналізу застосовується два основних методичних прийоми: метод прямих вимірів і метод титрування (метод непрямих вимірів).

Прямі методи. У цих методах використовується залежність аналітичного сигналу від природи аналізованої речовини і його концентрації. Властивістю, що залежить від природи речовини, є, наприклад, довжина хвилі спектральної лінії в емісійній спектроскопії, потенціал напівхвилі в полярографії, а кількісною характеристикою служить інтенсивність сигналу - інтенсивність спектральної лінії в першому випадку, сила дифузійного струму - у другому. У деяких методах зв'язок аналітичного сигналу із природою речовини встановлена строго теоретично. Наприклад, лінії в спектрі атома водню можуть бути розраховані по теоретично виведених формулах з використанням фундаментальних констант (постійна Планка, заряд електрона й т.д.). Взаємозв'язок якісної й кількісної характеристик наведений на рис. 1. По осі абсцис відкладені однорідні характеристики P , наприклад довжини хвиль спектральних ліній у порядку їх зростання, а по ординаті - інтенсивність аналітичного сигналу I . При якісному аналізі спостерігають сигнал, наприклад, яка з очікуваних довжин хвиль з'явиться в спектрі проби, а при кількісному вимірюють інтенсивність сигналу.

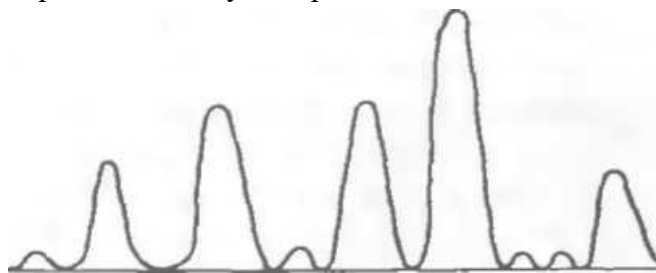


Рисунок 1 - Взаємозв'язок якісної і кількісної характеристик компонента проби

Зв'язок інтенсивності аналітичного сигналу I з концентрацією речовини має різний характер. Часто ця залежність виражається простим лінійним співвідношенням

$$I = Ac, \quad (1)$$

де A - константа;

c - концентрація.

В аналітичній практиці найбільшого поширення набули наступні методи прямого кількісного визначення за допомогою фізико-хімічних вимірювань:

- метод градуювального графіка;
- метод молярної властивості;
- метод добавок.

Всі вони базуються на використанні стандартних зразків або стандартних розчинів.

Метод градуювального графіка. У цьому методі вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу I у декількох стандартних зразків або декількох стандартних розчинів і будується градуювальний графік як правило в координатах $I = f(c)$, де c - концентрація визначуваного компонента в стандартному зразку або стандартному розчині. Потім у тих же умовах вимірюється інтенсивність сигналу в аналізованій пробі і за градуювальним графіком знаходиться концентрація аналізованої речовини. Інтервал концентрацій на градуювальному графіку повинен охоплювати передбачувану область аналізованих концентрацій, а склад стандартного зразка або розчину повинен бути близький до складу аналізованого.

Метод молярної властивості. Тут також вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу декількох стандартних зразків або розчинів і розраховується молярна властивість A , тобто інтенсивність аналітичного сигналу, пропорційний 1 моль речовини: $A = I/c$. Потім у тих же умовах вимірюється інтенсивність сигналу в аналізованій пробі й по співвідношенню $c = I/A$ розраховується концентрація аналізованого компонента. Метод передбачає строге дотримання співвідношення (1), принаймні, в області аналізованих концентрацій.

Метод добавок. У цьому методі спочатку вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу проби, потім у пробу вводиться відомий об'єм стандартного розчину до концентрації $C_{ст}$ і знову вимірюється інтенсивність сигналу. Якщо I_x - інтенсивність аналітичного сигналу проби, а $I_{x+ст}$ - інтенсивність сигналу після добавки стандартного розчину, то, очевидно,

$$I_x = AC_x$$

$$I_{x+ст} = A(C_x + C_{ст}),$$

Звідки

$$C_x = C_{ст} I_x / (I_{x+ст} - I_x) \quad (2)$$

Метод також передбачає строге дотримання співвідношення (1). Рівняння (2) нерідко розв'язується графічно.

Непрямі ФХМА (методи титрування). У цих методах в ході титрування вимірюється інтенсивність аналітичного сигналу I і будується крива титрування в координатах $I - V$, де V - об'єм доданого титранта, $см^3$. Точка еквівалентності знаходиться по кривій титрування. Види кривих титрування досить різноманітні, тому що інтенсивність аналітичного сигналу може бути пов'язана з концентрацією аналізованої речовини, титранта або продукту реакції.

РОЗДІЛ І ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною хвилі від 100 до 10000нм. Його розділяють на три області:

- ультрафіолетову (УФ) – 100...380нм
- видиму - 380 ...760нм
- інфрачервону (ІЧ) - 760... 10000нм.

В залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням оптичні методи розділяють на:

- *абсорбційні* (базуються на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання). До них належать атомно – абсорбційний аналіз (спектрофотометрія полум'я), молекулярно – абсорбційний аналіз (колориметрія, фотоелектроколориметрія, спектрофотометрія);
- *емісійні* (базуються на вимірюванні інтенсивності світла, що випромінюється речовиною). До них належать флуориметрія, емісійний спектральний аналіз і фотометрія полум'я.

Методи, що базуються на взаємодії світлового випромінювання з суспензіями, ділять на:

- *турбідиметрію* (базується на вимірюванні інтенсивності світла, що поглинається незабарвленою суспензією);
- *нефелометрію* (базується на вимірюванні інтенсивності світла, віддзеркаленого або розсіяного забарвленою або незабарвленою суспензією).

Методи, що базуються на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, ділять на:

- *рефрактометрію* (базується на вимірюванні показника заломлення);
- *поляриметрію* (базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшло крізь оптично активне середовище).

Оптичні методи аналізу нерозривно пов'язані з використанням сучасних приладів різної складності, що збільшує вартість аналізу, але дає ряд переваг порівняно з класичними хімічними методами: експресність, не руйнування зразку, простоту методики, використання невеликої кількості речовини для аналізу, можливість аналізувати сполуки любой природи, проведення експрес-аналізу багатокomпонентних сумішей. Крім того, вони підвищують чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Тема 1.1 Фотометричні методи аналізу

Лекція 2 Теоретичні основи фотометричних методів аналізу.

1. Сутність фотометричних методів
2. Класифікація фотометричних методів
3. Оптичні властивості розчинів забарвлених сполук.

1 Сутність фотометричних методів (методів абсорбційної спектроскопії)

Метод аналізу, що базується на порівнянні якісних і кількісних змін світлових потоків при їх проходженні крізь досліджуваний і стандартний розчини, називають *фотометричним*.

Правильніше цей вид аналізу називати абсорбційним аналізом, тому що він базується на вимірюванні ослаблення світлового потоку, що відбувається внаслідок поглинання світла визначуваною речовиною.

Фотометричними називають методи аналізу, що базуються на переведенні визначуваного компонента в світлопоглинаючу сполуку з наступним визначенням кількості цього компонента шляхом вимірювання світлопоглинання розчину отриманої сполуки.

Методи абсорбційної спектроскопії широко застосовуються в аналітичній практиці через такі їх важливі характеристики, як: а) широкий асортимент фотометричних реагентів (на сьогодні розроблено величезну кількість методик для визначення переважної більшості металів, неметалів, а також ряду органічних сполук); б) висока чутливість можливість визначення сполук на рівні $n \cdot 10^{-7}$ моль/дм³) та вибірковість визначення; в) задовільна точність визначення мікрокомпонентів (відносна похибка аналізу зазвичай не перевищує 1–3 %); г) відносно не висока вартість обладнання та простота у виконанні; д) можливість автоматизації вимірювань для безперервного контролю технологічних процесів, абруднення повітрята,води тощо.

Останнім часом все більшого значення в аналітичній практиці набувають методи твердофазної спектрофотометрії та спектроскопії дифузного відбиття, і особливо із застосуванням, так званих твердофазних реагентів (ТР) – сорбентів, модифікованих аналітичними реагентами. Зростання інтересу до цих методів обумовлено їх високою чутливістю, вибірковістю, екологічною безпечністю. Розроблені на їх основі тест-методи дозволяють виконувати експрес-аналіз безпосередньо на місці відбору проби („in site”).

2 Класифікація фотометричних методів

По забарвленню розчинів забарвлених речовин можна визначати концентрацію того чи іншого компонента або візуально, або за допомогою фотоелементів – приладів, що перетворюють світлову енергію в електричну. У відповідності з цим розрізняють фотометричний візуальний метод аналізу, який часто називають колориметричним і метод аналізу із застосуванням фотоелементів – власне фотометричний метод аналізу. Фотометричний метод є об'єктивним методом, оскільки його результати не залежать від здібностей спостерігача, на відміну від результатів колориметричного - суб'єктивного методу.

Слід зазначити, що в колориметричних методах використовується поліхроматичне випромінювання оцінка інтенсивності забарвлення здійснюється оком спостерігача; в фотоелектроколориметричних методах використовується нестрогомонахроматичне випромінювання і оцінка інтенсивності забарвлення здійснюється за допомогою фотоелектроколориметрів різних типів; в спектрофотометричних методах використовується строгомонохроматичне випромінювання і оцінка інтенсивності забарвлення здійснюється за допомогою спектрофотометрів різних типів.

3 Оптичні властивості розчинів забарвлених сполук.

При проходженні світлового потоку інтенсивністю I_0 крізь скляний посуд,заповнений розчином (рис.2.1.), відбувається ослаблення інтенсивності початкового потоку світла, і світло, що пройшло крізь посуд буде мати інтенсивність $I_t \leq I_0$. Ослаблення світлового потоку пов'язане із віддзеркаленням на меж скло-повітря і скло-розчин($I_{відз}$) і розсіюванням світла ($I_{роз}$), викликаним наявністю в розчині зважених часточок; головним же чином ослаблення світлового потоку відбувається за рахунок поглинання (абсорбції) світлової енергії (I_a) розчином. Таким чином, буде справедливим рівняння:

$$I_0 = I_{відз} + I_{роз} + I_a + I_t \quad (1.1)$$

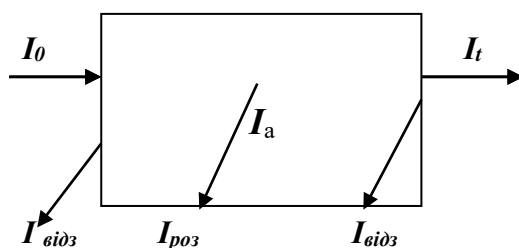


Рисунок 1.1 – Проходження світла крізь розчин, що знаходиться в скляному посуді

При вивченні поглинання світла різними розчинами користуються однаковими кюветами, для яких інтенсивність віддзеркаленої частини світла стала і маленька, тому нею можна знехтувати; при роботі з істинними розчинами достатньо чистих вихідних речовин втрати світла за рахунок розсіювання стають також незначними. Тому рівняння (1.1) можна записати в більш простому вигляді:

$$I_0 = I_a + I_t$$

Інтенсивність падаючого світла (I_0) і того, що пройшло крізь розчин (I_t) можна безпосередньо виміряти. Степінь поглинання світлового потоку розчином неоднакова для світлових потоків різних довжин хвиль, що складають біле світло. Внаслідок цього світло, що виходить, часто буває забарвленим. Колір розчину, який сприймається оком, обумовлений світлом тієї частини падаючого світла, яка пройшла крізь розчин непоглиненою.

Лекція 3 Закони поглинання електромагнітного випромінювання середовищем.

1 Закон Бугера – Ламберта. Коефіцієнт поглинання

2 Закон Бера

1 Закон Бугера – Ламберта. Коефіцієнт поглинання

Закон Бугера - Ламберта зв'язує зменшення інтенсивності світла, що пройшло через шар світло поглинаючої речовини, з товщиною шару. Щоб урахувати втрати світла на віддзеркалення й розсіювання, порівнюють інтенсивності світла, що пройшло через досліджуваний розчин і розчинник. При однаковій товщині шару в кюветах з однакового матеріалу, що містять той самий розчинник, втрати на віддзеркалення й розсіювання світла будуть приблизно однакові в обох пучках і зменшення інтенсивності світла буде залежати від концентрації речовини.

Зменшення інтенсивності світла, що пройшло через розчин, характеризується коефіцієнтом пропускання (або просто пропусканням) T : $T = I/I_0$, де I і I_0 - відповідно інтенсивності світла, що пройшло через розчин і розчинник.

Узятий зі зворотним знаком логарифм T називається *абсорбційністю* (оптичною щільністю) A : $-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I_t = A$

Закон Бугера - Ламберта: шари даної речовини однакової товщини при інших рівних умовах завжди поглинають одну й ту ж саму частину світлового потоку.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-k\ell}, \quad (1.2)$$

де k – коефіцієнт поглинання

ℓ - товщина шару.

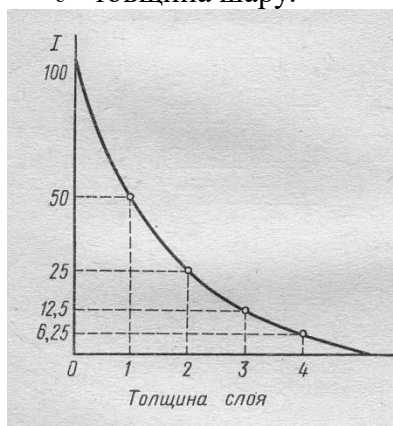


Рисунок 1.2-Залежність I_t від товщини шару

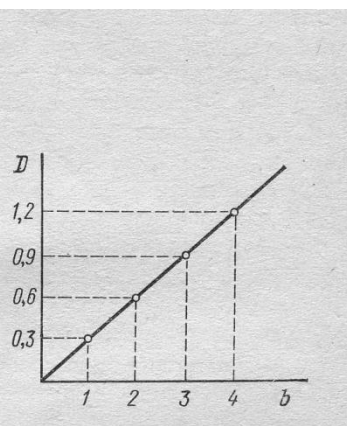


Рисунок 1.3-Залежність абсорбційності від товщини світлопоглинаючого шару

2 Закон Бера

В розвиток закону Бугера – Ламберта пізніше *Бером* було встановлено, що при проходженні світла крізь гази і розчини ступінь поглинання світла залежить від числа часточок і одиниці об'єму, що зустрічається на шляху світлового потоку, тобто поглинання світла залежить від концентрації речовини:

$$k = \varepsilon c, \quad (1.3)$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання
с- концентрація розчиненої речовини

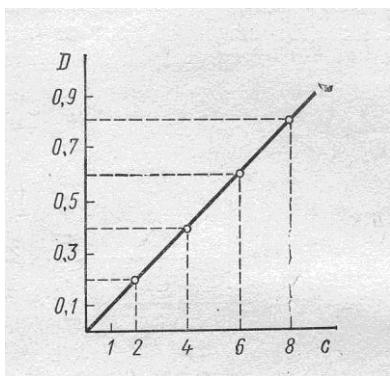


Рисунок 1.4-Залежність абсорбційності від концентрації забарвленої речовини

Лекція 4 Основний закон фотометрії.

1. Закон Бугера – Ламберта - Бера.
2. Молярний коефіцієнт поглинання
 - 2.1 Фізичний смисл
 - 2.2 Залежність від різних факторів
 - 2.3 Вплив на чутливість вимірювань
 - 2.4 Способи визначення

1 Закон Бугера – Ламберта - Бера.

Атом, іон або молекула, поглинаючи квант світла, переходить у більш високий енергетичний стан. Зазвичай це буває перехід з основного, незбудженого рівня на один з більш високих, найчастіше на перший збуджений рівень. Внаслідок поглинання випромінювання при проходженні його через шар речовини інтенсивність випромінювання зменшується і тим більше, чим вище концентрація світлопоглинаючої речовини.

Закон Бугера - Ламберта - Бера зв'язує зменшення інтенсивності світла, що пройшло через шар світло поглинаючої речовини, з концентрацією речовини й товщиною шару. Щоб урахувати втрати світла на віддзеркалення й розсіювання, порівнюють інтенсивності світла, що пройшло через досліджуваний розчин і розчинник (рис. 1.2). При

однаковій товщині шару в кюветах з однакового матеріалу, що містять той самий розчинник, втрати на віддзеркалення й розсіювання світла будуть приблизно однакові в обох пучках і зменшення інтенсивності світла буде залежати від концентрації речовини.

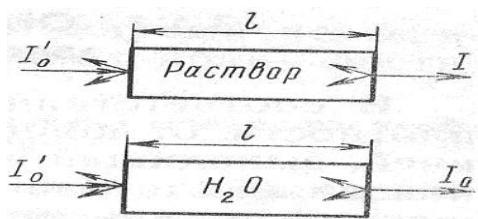


Рисунок 1.5 – Проходження світла крізь забарвлений розчин і розчинник

Зменшення інтенсивності світла, що пройшло через розчин, характеризується коефіцієнтом пропускання (або просто пропусканням) T :

$$T = I_t/I_0,$$

де I_t і I_0 - відповідно інтенсивності світла, що пройшло через розчин і розчинник.

Узятий зі зворотним знаком логарифм T називається абсорбційністю (оптичною щільністю) A :

$$-\lg T = -\lg I_t/I_0 = \lg I_0/I_t = A$$

Зменшення інтенсивності світла при проходженні його через розчин підлягає закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$I_t = I_0 * 10^{-\epsilon c l},$$

або

$$I_t/I_0 = 10^{-\epsilon c l},$$

або

$$-\lg T = A = \epsilon C l \quad (1.4)$$

де ϵ - молярний коефіцієнт поглинання; l - товщина світлопоглинаючого шару; c - концентрація розчину.

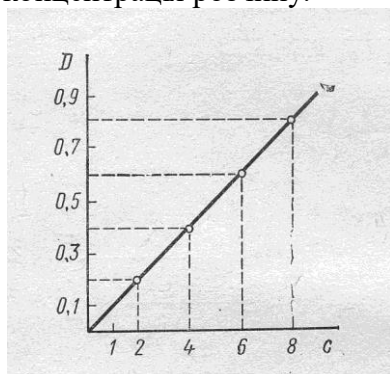


Рисунок 1.6 - Залежність абсорбційності від концентрації забарвленої речовини і товщини світлопоглинаючого шару

Оптична щільність розчину, що містить декілька забарвлених речовин, має властивість аддитивності, що іноді називають законом аддитивності світло поглинання. Відповідно до цього закону поглинання світла будь-якою речовиною не залежить від присутності в розчині інших речовин. При наявності в розчині декількох забарвлених речовин кожна з них буде давати свій аддитивний внесок в експериментально визначену оптичну щільність A :

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_k,$$

де $A_1 + A_2$ і т.д. - оптична густина речовини 1, речовини 2 і т.д.

Із урахуванням рівняння (2.4) одержуємо

$$A = l (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_k c_k)$$

2. Молярний коефіцієнт поглинання

2.1 Фізичний смисл

2.2 Залежність від різних факторів

2.3 Вплив на чутливість вимірювань

3.4 Способи визначення

Фізичний смисл ϵ стає ясным, якщо прийняти $\ell = 1$ см і $c = 1$ моль/дм³, тоді $A = \epsilon$. Отже, молярний коефіцієнт поглинання дорівнює оптичній щільності одномолярного розчину при товщині шару 1 см.

Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації речовини при проходженні світла даної довжини хвилі. Величина молярного коефіцієнту поглинання різна для розчинів різних сполук і коливається в широких межах: від одиниць до сотень тисяч.

Молярний коефіцієнт поглинання тому є мірою чутливості фотометричних реакцій. Чим більше величина молярного коефіцієнту поглинання, тим вища чутливість фотометричних визначень.

Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від об'єму розчину, товщини шару й інтенсивності освітлення. Він є якісною характеристикою речовини, характеризує його внутрішні властивості і залежить тільки від природи аналізованої речовини й довжини хвилі вимірювань. Тому його величина є об'єктивною характеристикою можливої чутливості фотометричного визначення. Числові значення величин молярного коефіцієнта поглинання в області максимуму для різних світлопоглинаючих сполук одного і того ж елемента можуть відрізнятися на кілька порядків.

Наприклад, забарвлені комплексні сполуки титану з пероксидом водню і з хромотроповою кислотою мають молярні коефіцієнти поглинання, відповідно, $\epsilon_1=500$ і $\epsilon_2=5000$. Чим більше значення ϵ , тим вище чутливість визначень: $A_1 = A_2$; $\epsilon_1 \ell c_1 = \epsilon_2 \ell c_2$; $\ell = \text{const}$, значить $\epsilon_1 c_1 = \epsilon_2 c_2$ або $c_1/c_2 = \epsilon_2/\epsilon_1 = 5000/500 = 10$. Таким чином з хромотроповою кислотою можна визначити концентрацію титану в 10 разів меншу, ніж з пероксидом водню, тобто визначення ті з хромотроповою кислотою в 10 разів більш чутливі, ніж з пероксидом водню.

Залежність молярного коефіцієнту поглинання від природи речовини дуже складна і може змінюватися навіть для одного і того ж йону в широких межах. Поглинання розчинами суттєво залежить від довжини хвилі поглиненого світла. Крива залежності молярного коефіцієнту від довжини хвилі називається спектофотометричною кривою. Ця крива охоплює не лише область видимої частини спектра яка використовується в візуальному фотометричному аналізі, але і ультрафіолетову і інфрачервону частини спектра. На рис.1.7 показана спектофотометрична крива світлопоглинання гідрозона кротонового альдегіда. Як видно речовина має два максимуми поглинання: перший при довжині хвилі біля 250нм в ультрафіолетовій області і другий – при 420нм в фіолетовій області видимого спектра. Очевидно, що більш точні фотометричні дані можуть бути отримані при довжинах хвиль, яким відповідають максимуми на спектофотометричній кривій.

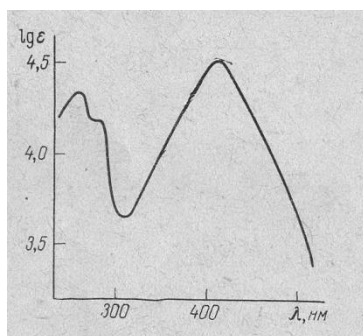


Рисунок 1.7 – Спектофотометрична крива поглинання гідрозона кротонового альдегіда.

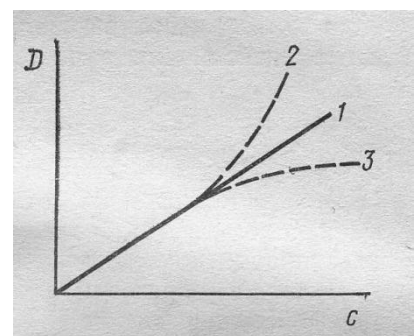


Рисунок 1.8 – Відхилення від закону Бера (1): позитивне (2) і негативне (3)

Коефіцієнт поглинання і розташування максимуму на кривій світлопоглинання залежать також від розчинника. Наприклад, ϵ дитізону, реагенту, який часто застосовується для фотометричних визначень, і довжини хвилі максимуму в різних розчинниках має наступні значення:

	Водний розчин луку	Хлороформ	Ацетон	Ізоаміловий спирт
λ	470	605	615	580
ϵ	$2,2 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$3,26 \cdot 10^2$	$1,45 \cdot 10^2$

Визначити молярний коефіцієнт поглинання можна розрахунковим ($\epsilon = A/c\ell$) або графічним способом ($\epsilon = \text{tg}\alpha$, де α – кут нахилу прямої залежності абсорбційності від концентрації до осі концентрації).

Лекція 5 Відхилення від основного закону фотометрії

1. Обмеження й умови застосування закону Бугера - Ламберта – Бера
2. Умови утворення забарвлених сполук
 - 2.1 Вплив стійкості комплексних сполук
 - 2.2 Вплив рН середовища
 - 2.3 Вплив процесів комплексоутворення
 - 2.4 Вплив часу
 - 2.5 Вплив температури
 - 2.6 Вплив сторонніх речовин
 - 2.7 Інші причини

1. Обмеження й умови застосування закону Бугера - Ламберта - Бера

Відповідно до рівняння (2.4) залежність оптичної щільності від концентрації графічно виражається прямою лінією, що виходить із початку координат. Досвід показує, однак, що лінійна залежність спостерігається не завжди (рис.1.8).

При практичному застосуванні закону Бугера - Ламберта - Бера необхідно враховувати наступні обмеження.

1. Закон справедливий для монохроматичного світла. Щоб відзначити це обмеження, у рівняння (1.4) вводять індекси й записують його у вигляді

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} C \ell \quad (1.5)$$

Індекс λ указує, що величини A і ϵ відносяться до монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі λ .

2. Коефіцієнт ϵ в рівнянні (1.4) залежить від показника заломлення середовища. Якщо концентрація розчину порівняно невелика, його показник заломлення залишається таким же, яким він був у чистого розчинника, і відхилень від закону з цієї причини не спостерігається. Змінення показника заломлення у висококонцентрованих розчинах може з'явитися причиною відхилень від основного закону світлопоглинання.

3. Температура при вимірюваннях повинна залишатися сталою хоча б у межах декількох градусів.

4. Пучок світла повинен бути паралельним.

5. Рівняння (1.4) справедливе тільки для систем, у яких світлопоглинаючими центрами є частки лише одного сорту. Якщо при зміні концентрації буде змінюватися природа цих часток внаслідок, наприклад, кислотно-основної взаємодії, полімеризації, дисоціації й т.д., то залежність A від c не буде залишатися лінійною, тому що молярний коефіцієнт поглинання часточок, що знову утворяться й вихідних часточок не буде в загальному випадку однаковим.

Наприклад, при розведенні розчину калій дихромату відбувається не просто зменшення концентрації іона дихромату, а протікають процеси хімічної взаємодії



Замість дихромат-іонів у розчині з'являються гідрохромат- і хромат-іони. Враховуючи те, що $\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ і $\epsilon(\text{CrO}_4^{2-})$ - різні, залежність оптичної щільності від загальної концентрації хрому в розчині не буде лінійною.

2 Умови утворення забарвлених сполук

Стійкість забарвлених сполук.

Кількісною характеристикою стійкості будь – якої комплексної сполуки MR_n є термодинамічна константа стійкості

$$\beta = (a_{\text{MR}_n}) / (a_{\text{M}} a_{\text{R}}^n),$$

(β де a – активність іону, вказаного індексом), яка залежить від температури і тиску.

Міцність забарвлених сполук часто характеризують також константами нестійкості, які є оберненими величинами констант стійкості :

$$K_{\text{MR}_n} = 1 / \beta_{\text{MR}_n}.$$

В аналітичній практиці для кількісної оцінки стійкості сполук часто користуються також концентраційними константами стійкості :

$$\beta_{\text{MR}_n} = [\text{MR}_n] / [\text{M}] [\text{R}]^n,$$

(в квадратних дужках вказані концентрації забарвленого комплексу визначуваного катіону M і реагенту R), що залежить не лише від температури, але й від іонної сили розчину.

З виразу для константи нестійкості ($K_n = [\text{M}] [\text{R}]^n / [\text{MR}_n]$) слідує, що чим більша концентрація реактиву R , тим більша частина визначуваного йону M буде зв'язана в забарвлений комплекс MR_n : $[\text{MR}_n] = [\text{M}] [\text{R}]^n / K_n$. У зв'язку з тим, що концентрація реактиву в розчині суттєвим чином впливає на ступінь зв'язування визначуваного йону в забарвлену сполуку, при фотометричних визначеннях намагаються створити однакову надлишкову концентрацію реактиву в порівнюваних розчинах (десяти-стократний надлишок)

За сприятливих умов, коли іони, що утворюють забарвлену сполуку, знаходяться практично повністю в стехіометричній формі і на їхню взаємодію не накладаються якісь побічні реакції, за допомогою термодинамічних або концентраційних констант стійкості можна отримати кількісну інформацію про рівноважні концентрації реагуючих речовин і ступінь утворення забарвленої сполуки, обґрунтувати вибір того чи іншого фотометричного реагенту та умови його аналітичного застосування.

Міцність забарвленої сполуки та його стійкість у водних розчинах збільшується зі збільшенням констант стійкості. Чим вище міцність забарвленого комплексу MR_n , тим більш повно визначуваний іон M зв'язується з фотометричним реагентом R в забарвлену сполуку, тим вищими можуть бути точність і чутливість фотометричного визначення, менший вплив сторонніх іонів, що присутні в розчині. Так, ступінь зв'язування $\text{Fe}(\text{III})$ в роданійний комплекс помітно зменшується в присутності хлорид – іонів, а при наявності фосфарної кислоти відбувається повне знебарвлення розчину $\text{Fe}(\text{III})$ роданіду. Між тим великі кількості хлорид- іонів практично не впливає на визначення $\text{Fe}(\text{III})$ у вигляді більш міцного саліцилатного комплексу; в значно меншій ступені відбувається також присутність фосфатної кислоти та фосфат іонів. Тому реагенти для фотометричного аналізу необхідно обирати таким чином, щоб забарвлена сполука визначуваного йону була б достатньо стійкою і значно більш міцною, ніж можливі сполуки цього реагенту з іншими іонами, що містяться в аналізованому розчині. При цьому слід зважати на те, що для кількісної оцінки утворення забарвленої сполуки визначуваного йону термодинамічні

або концентраційні константи у звичайному вигляді можна використовувати лише при відсутності побічних реакцій.

Вплив рН середовища

Кислотність розчину, при якій проводиться кольорова реакція, в фотометрії має велике значення.

Забарвлені комплекси з аніонами сильних кислот. Значна група фотометричних визначень базується на утворенні іонами металів (Fe, Co, Mo, Nb) забарвлених комплексів з аніонами сильних кислот SCN⁻, Cl⁻, I⁻. Аніони сильних кислот навіть при дуже високій концентрації H⁺ не зв'язуються іонами водню в молекулу кислоти і концентрація аніону в розчині не змінюється. Внаслідок цього підвищення кислотності не призводить до руйнування забарвленого комплексу. Комплекси металів з аніонами сильних кислот малостійкі і помітно дисоціюють з утворенням в розчині вільних іонів визначуваного металу. При зменшенні кислотності, тобто при збільшенні значення рН розчину, ці вільні іони металу утворюють з гідроксид-іонами малорозчинні гідроксиди або основні солі. Це призводить до подальшої дисоціації забарвленого комплексу, внаслідок чого комплекс руйнується. Таким чином реакції утворення забарвлених комплексів металів з аніонами сильних кислот доцільно проводити в достатньо кислих середовищах з метою попередження утворення основних солей або гідроксидів.

Забарвлені комплекси з аніонами слабких кислот. Реакції утворення забарвлених комплексів металів з аніонами слабких кислот доцільно проводити в лужному середовищі. Однак зменшувати концентрацію іонів водню слід обережно, тому що при підвищенні рН розчину можуть виникнути побічні процеси, що погіршать умови визначення (наприклад, можливість проявлення реактивом індикаторних властивостей). При проведенні реакції є такий інтервал рН, в якому відбувається достаньо повне зв'язування визначуваного іону в комплекс, а змінення забарвлення самого реактиву ще не відбувається.

Вплив процесів комплексоутворення При проведенні виробничих аналізів фотометричне визначення іону доводиться виконувати в присутності ряду інших іонів. Ці сторонні іони при змінненні рН розчину можуть також взаємодіяти з реактивом, заважаючи тим самим визначенню досліджуваного іону.

Очевидно, концентрація іонів водню при фотометричних визначеннях відіграє дуже важливу роль, і при використанні фотометричних методик слід керуватися наступними положеннями:

- реакції утворення забарвлених комплексів металів з аніонами сильних кислот слід проводити в кислих середовищах;
- якщо реактив є слабкою кислотою, то з підвищенням рН степінь зв'язування іону металу в комплекс підвищується, однак при підвищенні рН розчину слід враховувати ступінчатість комплексоутворення, проявлення індикаторних властивостей реактивом і можливість утворення забарвлених комплексів реактивом із сторонніми іонами.

Інтервали рН при яких слід проводити реакцію, як правило визначаються експериментально.

Лекція 6 Візуальні методи визначення концентрації

- 1 Метод стандартних серій (кольорової шкали)
- 2 Метод колориметричного титрування (дублювання)
- 3 Метод урівняння

1 Метод стандартних серій (кольорової шкали)

При колориметруванні даним методом досліджуваний розчин в шарі певної товщини порівнюють з набором стандартних розчинів такої ж товщини шару, які

відрізняються один від одного інтенсивністю забарвлення приблизно на 10-15% (рис.1.9). Невідома концентрація дорівнює концентрації стандартного розчину, забарвлення якого співпадає із забарвленням досліджуваного розчину або знаходиться між двома найближчими: більш слабо та більш сильно забарвленими.

Межі концентрацій, визначуваних даним методом, залежать від здатності спостерігача уловлювати різницю в інтенсивності забарвлення сусідніх розчинів. Необхідною умовою є сталість забарвлень стандартних розчинів.

Переваги методу: підлягання світлопоглинання розчину основному закону фотометрії не є обов'язковим; визначення може бути проведене дуже швидко, без застосування складної апаратури.

Недолік методу: мала точність – користуючись стандартною серією, можна отримати лише приблизні значення концентрації (в межах двох сусідніх стандартних розчинів). Похибка методу 15-20%. Цей метод може бути застосованим для розчинів, забарвлення яких достатньо стійке в часі. Інколи застосовують набори забарвленого скла, відповідно різним інтенсивностям забарвлення. В більшості випадків майже кожного дня приходиться готувати свіжі стандарти.

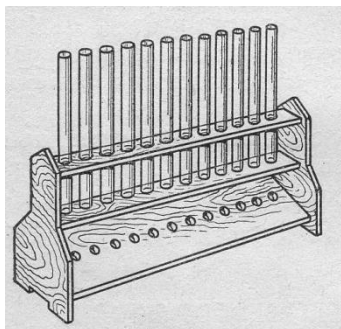


Рисунок 1.9-Кольорова шкала

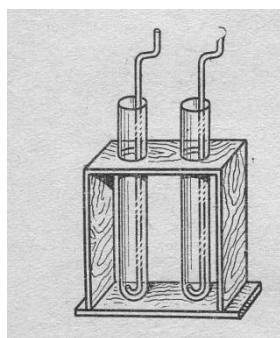


Рисунок 1.10 - Установа для колориметричного титрування

2 Метод колориметричного титрування або дублювання. Певний об'єм аналізованого забарвленого розчину порівнюють з таким само об'ємом води, до якої додають суміш стандартного розчину з реагентами (рис.1.10). Додавання розчину з бюретки – титрування, ведуть до урівняння забарвлень досліджуваного розчину і розчину, що титрується. Для зберігання рівності об'ємів в процесі титрування до аналізованого розчину додають стільки ж води, скільки витрачено стандартного розчину на титрування.

В даному методі можуть бути застосовані лише ті кольорові реакції, при яких забарвлення виникає відразу при додаванні досліджуваної речовини і утворення її не пов'язане з додатковими хімічними процесами, наприклад утворення червоного забарвлення при взаємодії Fe (III) з роданідом.

Межі концентрацій, визначуваних даним методом, достатньо широкі і визначаються здатністю ока уловлювати різницю в інтенсивності забарвлень. Похибка методу пов'язана з точністю відліку по бюретці (1-3%) і похибкою порівняння забарвлень (15-20%).

Переваги методу: підлягання світлопоглинання розчину основному закону фотометрії не є обов'язковим; визначення може бути проведене швидко.

3 Метод урівняння. Урівняння забарвлень здійснюється шляхом змінення товщини шарів за допомогою візуальних приладів – колориметрів занурення (рис.1.11) або колориметрів-нефелометрів. Цей метод може бути застосований лише для аналізу розчинів, чие світлопоглинання підлягає основному закону фотометрії, тобто для розчинів таких речовин, у яких коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації, або, іншими словами, залежність поглинання від концентрації прямолінійна.

Цей метод самий точний з візуальних методів (похибка методу 4-8%), але він потребує обов'язкового підлягання оптичних властивостей розчину основному закону фотометрії.

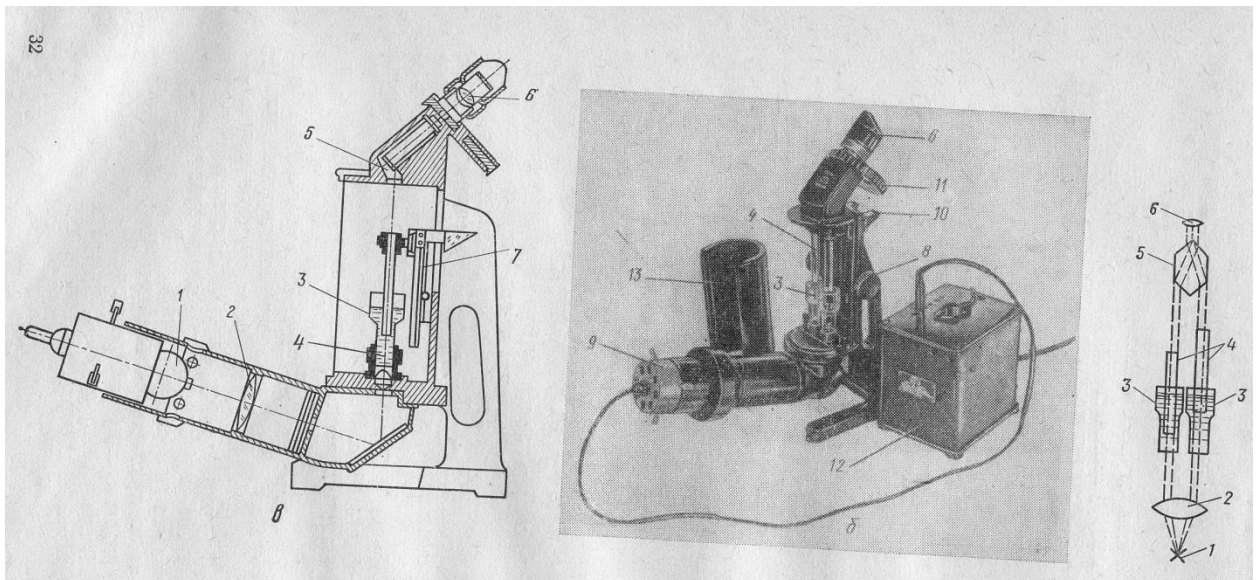


Рисунок 1.11 - Колориметр занурення:

а – принципова схема; б - прилад КОЛ-1М; в – схематичний розріз КОЛ-1М; 1 – лампа, 2 – конденсор, 3 – кювети, 4- розчин, 5 – призма, 6 – окуляр, 7 – відлікова шкала, 8 – маховик руху занурювачів, 9 – патрон лампи, 10 – лупа ноніуса відлікової шкали, 11 – диск світлофільтрів, 12 – трансформатор, 13 – кожух.

Загальний недолік всіх візуальних методів визначення концентрації – наявність похибок, пов'язаних з недоліками зору спостерігача. Навіть нормально розвинений зір неоднаково чутливий до різних кольорів. За 100% умовно прийнята чутливість до зеленої лінії спектру $\lambda = 553$ нм. Око найбільш чутливе до променів жовтого і зеленого кольору (рис.1.12).

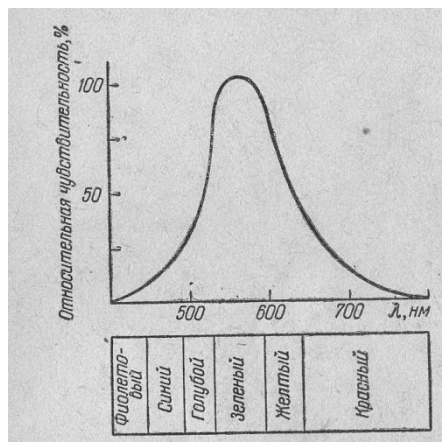


Рисунок 1.12 – Крива зміння чутливості людського ока до світла різних довжин хвиль

Тривале спостереження забарвлень, порівняння їх між собою викликає ослаблення чутливості ока, і при цьому виникають суб'єктивні похибки колориметрування. Для того, щоб зменшити втомленість очей рекомендовано ряд заходів:

- ✓ періоди спостереження забарвлень повинні бути короткочасними і чередуватися з відпочинком очей;
- ✓ спостереження слід проводити в затемненій кімнаті;
- ✓ при тривалій роботі очі слід періодично промивати водою.

Візуальні методи колориметрії є суб'єктивними методами, тобто вони залежать від чутливості людського ока. Ці методи важко застосовувати при масовій роботі, користуючись ними, неможливо автоматизувати процес аналізу.

Лекція 7 Фотоелектроколориметрія

1. Закони фотоефекту
2. Поріг і червона межа фотоефекту
3. Приймачі світла (рецептори)

3.1 Фотоелементи з зовнішнім фотоелементом

3.2 Фотоелементи з „вентильним” шаром

1. Закони фотоелементу

2. Поріг і червона межа фотоелементу

У розвитку уявлень про природу світла важливий крок зроблено під час вивчення одного явища, відкритого Г. Герцем і ґрунтовно вивченого видатним російським фізиком О. Г. Столетовим. Це явище отримало назву фотоелементу.

Фотоелементом називають явище виривання електронів із речовини під дією світла. Розрізняють: *зовнішній фотоелемент* - явище вибивання електронів з поверхні тіла під дією електромагнітного випромінювання; *внутрішній фотоелемент* - явище збільшення електропровідності напівпровідника або діелектрика за рахунок електронів, вирваних з молекул або атомів під дією світла; *вентильний фотоелемент* - збудження ЕРС на межі метал-напівпровідник чи на межі різних напівпровідників.

Кількісні закономірності зовнішнього фотоелементу Столетов установив, використовуючи установку (рис.1.13):

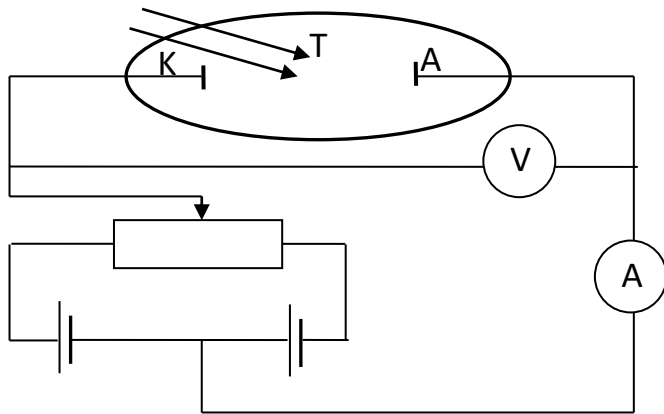


Рисунок 1.13 –Установка для спостереження зовнішнього фотоелементу

У відкачений до високого вакууму резервуар впаяні металевий катод і анод між якими створюється регулюємо різниця потенціалів, що вимірюється вольтметром. Сила струму вимірюється амперметром. Через трубку катод може опромінюватись ультрафіолетовим світлом. Якщо опромінення катода немає то і струм між катодом і анодом відсутній. Якщо ж опромінити то виникає електричний струм сила якого залежить від різниці потенціалів, інтенсивності світлового потоку, матеріалу катода і частоти світла. Але природа носіїв заряду не була відома до 1900 року, коли Леонард довів, що падає на катод ультрафіолетове випромінювання вибиває з матеріалу катода електрони. В цьому і полягає фізичний зміст зовнішнього фотоелементу, який називається просто фотоелементом.

На цій установці отримано вольт-амперні характеристики фотоелементу за різних значень світлового потоку.

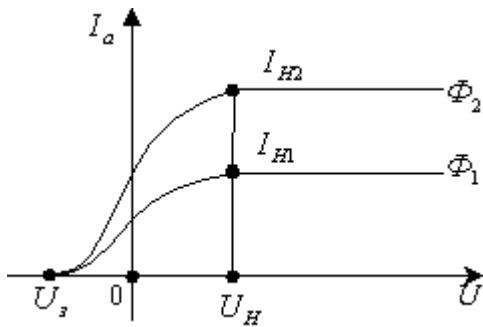


Рисунок 1.14 - Вольт-амперні характеристики фотоелектру.

Із вольт-амперних характеристик (рис.1.14) видно, що:

- якщо немає напруги між електродами значення фотострум відмінне від нуля. (Це означає, що фотоелектрони мають під час вильоту кінетичну енергію);
- у разі досягнення між електродами деякої прискорювальної напруги U_H фотострум перестає залежати від напруги, тобто його значення досягає насичення I_{H1} , I_{H2} ;
- за деякої затримувальної напруги (на електрод А подано мінус від джерела струму) фотострум припиняється;
- значення затримувальної напруги не залежить від світлового потоку Φ .

Червоне світло з великою довжиною хвилі не вибивало електрони, а фіолетове за будь-якого малого світлового потоку легко вибивало електрони. На основі цих дослідів сформульовано **закони зовнішнього фотоелектру**:

- кількість електронів, вирваних світлом з поверхні металу за 1 с, є прямо пропорційні поглинутій енергії світлової хвилі;
- максимальна кінетична енергія фотоелектронів зростає лінійно з частотою світла і не залежить від його інтенсивності;
- для кожної речовини існує червона межа фотоелектру (поріг фотоелектру) - така найменша частота ν_{\min} (чи найбільша довжина світлової хвилі λ_{\max}), за якої ще можливий фотоелектр. Якщо $\nu \leq \nu_{\min}$ чи $\lambda \geq \lambda_{\max}$, то фотоелектр не існує;
- фотоелектр є безінерційним і виліт фотоелектронів починається з моменту освітлення катода.

Лише перший закон зовнішнього фотоелектру можна було пояснити на основі класичної електромагнітної хвильової теорії.

Повне пояснення фотоелектру 1905 року дав А. Ейнштейн, розвиваючи далі ідеї Планка про переривчастість випромінювання світла. В експериментальних законах фотоелектру Ейнштейн побачив докази того, що світло має переривчасту структуру і поглинається окремими порціями. Він висловив припущення, що фотоелектр відбувається внаслідок поглинання електроном одного кванта, а інші кванти не можуть брати участі в цьому процесі.

Кінетичну енергію фотоелектрона можна знайти, використавши закон збереження енергії. Енергія порції світла $h\nu$ витрачається на виконання роботи виходу $A_{\text{вих}}$, тобто роботи, яку треба виконати для виривання електрона з поверхні металу, і на передавання електрону кінетичної енергії:

$$h\nu = A_{\text{вих}} + \frac{mv^2}{2} \quad (1.6)$$

Вираз (1.6) називають рівнянням Ейнштейна для фотоелектру. Він пояснює основні закономірності фотоелектру. Енергія кванта має бути більшою ніж $A_{\text{вих}}$ ($h\nu \geq A_{\text{вих}}$).

Мінімальна частота (червона межа), з якої речовини починається фотоелектр:

$$\nu_{\min} = \frac{A_{\text{вих}}}{h} \quad (1.7)$$

Наприклад, для цинку «червона межа» відповідає довжині хвилі ультрафіолетового випромінювання $\lambda = 3,7 \cdot 10^{-7}$ м.

Відкриття явища фотоелектру мало велике значення і для більшого розуміння природи світла, і велике практичне значення. Завдяки відкриттю фотоелектру стало можливим: перетворення світлової енергії в електричну за допомогою фотоелементів, створення різноманітних апаратів, які сліdkують за освітленістю вулиць, своєчасно запалюють і гасять бакени на річках, працюють "контролерами" в метро, рахують готову продукцію, контролюють якість обробки деталей; звукове кіно.

Промисловість виготовляє фотоелементи двох типів - вакуумні та напівпровідникові. Вакуумні фотоелементи із зовнішнім фотоелементом. Дно невеликої скляної колби з глибоким вакуумом покривають цезієм і приєднують до "-" батареї. У центрі колби знаходиться металеве кільце, яке з'єднується із затискачем "+" батареї. Унаслідок освітлення приладу світлом із цезію вириваються електрони і летять до металевого кільця. У результаті в центрі фотоелемента виникає струм.

Напівпровідникові фотоелементи з внутрішнім фотоелементом: фотоопори, фотодіоди, сонячні батареї та ін. Це напівпровідники із власною чи домішковою провідністю. У сонячних батареях створюють р-п - перехід, доступний для світла. Під час освітлення фотоелемента змінюється концентрація вільних носіїв зарядів, а з нею і струм. Якщо в сонячній батареї світло потрапить в р-п - перехід, то між р і п ділянками виникає напруга (рис. 1.15).

Найважливіше значення фотоелектру полягає в тому, що його відкриття і дослідження стали експериментальною основою квантової теорії. Саме за пояснення законів фотоелектру на основі квантової теорії А. Ейнштейну було присуджено Нобелівську премію.

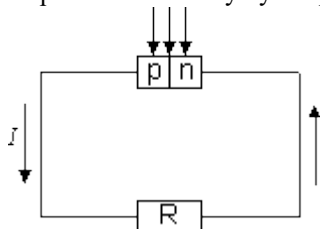


Рисунок 1.15 – Схема виникнення фотоструму при внутрішньому фотоелекті

3 Приймачі світла (рецептори)

3.1 Фотоелементи з зовнішнім фотоелементом

3.2 Фотоелементи з „вентильним” шаром

Фотоелементами називають пристрої, що перетворюють світлову енергію в електричну. Дія фотоелементів заснована на використанні фотоелекта. Розрізняють зовнішній і внутрішній фотоелекти. При зовнішньому фотоелекті поглинання світла приводить до відриву електрона з опроміненої поверхні. Внутрішній фотоелект характеризується збільшенням електричної провідності речовини під дією світла. Якщо внутрішній фотоелект проявляється поблизу граничного шару між двома напівпровідниками або напівпровідником і металом, то виникає фотоЕРС. Це явище іноді виділяють в особливий вид фотоелекта й називають фотогальванічним ефектом або ефектом запірного (замикаючого) шару.

Фотоелемент із зовнішнім фотоелементом (рис.1.16) складається з фотокатода 1 і анода 2, розташованих в скляній колбі 3. Якщо колба вакуумована, фотоелемент називають вакуумним. При дії світла на катод (звичайно киснево-цезієвий або сурм'яно-цезієвий) з нього вириваються електрони, які, потрапляючи на анод, замикають ланцюг: гальванометр показує наявність струму. Фотоелементи із зовнішнім фотоелементом чутливі в широкій області спектра, мають лінійну світлову характеристику й практично безінерційні. Чутливість їх невисока, однак великий внутрішній опір дозволяє включати ці фотоелементи в підсилювальні схеми. Серед недоліків в елементів цього типу необхідно відзначити наявність темного струму, крихкість конструкції.

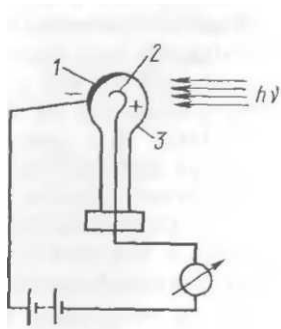


Рисунок 1.16 – Фотоелемент із зовнішнім ефектом

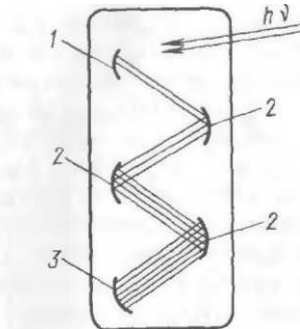


Рисунок 1.17 – Фотопримножувач: 1 – катод; 2 – емітер; 3 – анод.

Значно більш чутливими приймачами світла є фотопримножувачі (рис. 1.17), дія яких базується на зовнішньому фотоелементі й вторинній електронній емісії. Розташування електродів і фокусуюче поле вибирають так, щоб первинний електронний потік, потрапляючи на перший емітер, викликав вторинну електронну емісію, електрони вторинної емісії направлялися на наступний емітер і т.д.

Фотопримножувачі дають посилення в $10^5 \dots 10^6$ разів. Вони знайшли широке застосування у вимірвальній техніці, у телебаченні, передачах з космосу, при дослідженні ядерних і космічних випромінювань і в інших галузях науки й техніки.

У фотоелементах із замикаючим шаром використовують внутрішній фотоелемент напівпровідника й вентильний ефект запираючого шару, що утворюється на межі між напівпровідником і металом або двома напівпровідниками. Запираючий шар пропускає електрони практично лише в одному напрямку і не пропускає в іншому.

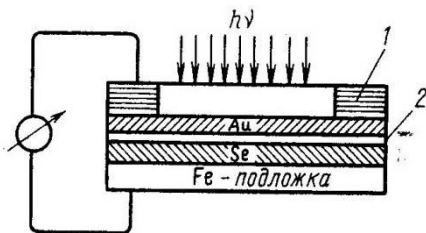


Рисунок 1.18 – Фотоелемент із запираючим шаром
1 - контактне кільце,
2 - запираючий шар

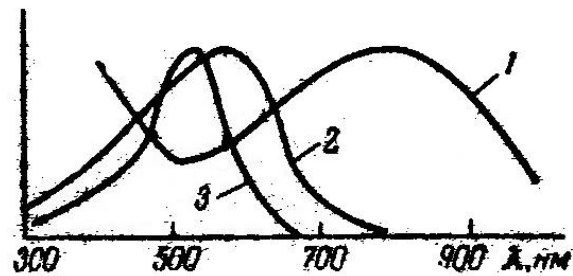


Рисунок 1.19 – Спектральні характеристики фотоелементів: 1- цезієвого; 2 – селенового; 3 - купроксного

Таким чином, збуджені електрони можуть проходити крізь замикаючий шар, створюючи різницю потенціалів. У селеновому фотоелементі (рис.1.18) електрони, що перебувають у селені, під дією світла збуджуються й через замикаючий шар проходять у напівпрозору плівку золота, що є покривним електродом. Зворотному переходу електронів перешкоджає замикаючий шар. Це приводить до того, що покривний електрод заряджається негативно, а шар селену позитивно. При замиканні такої системи в зовнішньому ланцюзі з'являється струм. Характерною властивістю фотоелементів із замикаючим шаром є виникнення струму під дією світла без участі стороннього джерела напруги. Аналогічно влаштовані кремнієвий і багато інших фотоелементів із замикаючим шаром.

Перевагами фотоелементів із замикаючим шаром є висока чутливість, широкий спектральний інтервал і простота конструкції. Основні недоліки: нелінійність світлової характеристики, інерційність і помітна температурна залежність фотоструму.

Для отримання хороших результатів в фотометричному аналізі дуже важливо вибрати найбільш підходящий фотоелемент. Цей вибір перш за все здійснюється по спектрофотометричній кривій фотоелементу. Максимум цієї спектрофотометричної кривої повинен знаходитися або поблизу довжини хвилі, що проходить крізь аналізований розчин, або співпадати з нею. На рис.1.19 наведені спектрофотометричні криві (спектральні характеристики) деяких фотоелементів.

Лекція 8 Прилади абсорбційної спектроскопії

1 Основні вузли приладів абсорбційної спектроскопії

2 Методи вибору світлофільтрів

1 Основні вузли приладів абсорбційної спектроскопії

При всьому різноманітті схем і конструктивних особливостей приладів абсорбційної спектроскопії в кожному з них є кілька основних вузлів, функції яких приблизно однакові в різних приладах. Такими вузлами є: джерело світла, монохроматизатор світла, кювета з досліджуваною речовиною, рецептор (приймач світла).

До цих основних вузлів варто додати оптичну систему, що складається з лінз, призми і дзеркал, яка служить для створення паралельного пучка світла, зміни напрямку й фокусування світла, а також систему для урівняння інтенсивності світлових потоків (діафрагми, оптичні клини й т.д.).

У приладах абсорбційної спектроскопії світло від джерела освітлення проходить через монохроматизатор і падає на кювету з досліджуваною речовиною. Інтенсивність монохроматичного світла, що пройшло через кювету, вимірюється приймачем світла (рецептором). Практично зазвичай визначають відношення інтенсивностей монохроматичного світла, що пройшло через досліджуваний розчин і через розчинник або спеціально обраний розчин порівняння.

Джерела світла

Основними джерелами освітлення в абсорбційній спектроскопії є вольфрамові лампи розжарювання, газонаповнені лампи (воднева, ртутна), штифт Нернста і глобар. У найпростіших приладах як джерело освітлення використовується денне світло.

У лампі розжарювання вольфрамова спіраль, що світиться, дає світло в широкому спектральному інтервалі. Однак скло пропускає світло лише в інтервалі довжин хвиль 350... 1000 нм, тобто у видимій частині спектра й самих ближніх ультрафіолетових і інфрачервоних областях. У водневій лампі відбувається свічення водню при розряді. Умови збудження підбирають так, що виникає практично суцільне випромінювання в області 200...400 нм. У ртутній лампі розряд відбувається в парах ртуті. Збуджені атоми ртуті випускають лінійчатий спектр, у якому переважає випромінювання з довжиною хвилі 254, 302, 334 нм.

Штифт Нернста являє собою стовпчик, спресований з оксидів рідкісноземельних елементів. При розжарюванні шляхом пропускання електричного струму він дає ІЧ-випромінювання в області 1,6...2,0 або 5,6...6,0 мкм. Глобар-Штифт із карборунду SiC дає випромінювання в інтервалі 2...16 мкм також при пропусканні електричного струму.

Монохроматизатори (монохроматори)

Монохроматизаторами або монохроматорами називають пристрою для одержання світла із заданою довжиною хвилі. Однак термін «монохроматизатор» є кращим, Тому що під назвою монохроматор існують спеціальні спектральні прилади. При конструюванні монохроматизаторів використовують різні оптичні явища: поглинання світла, інтерференцію, дисперсію й т.д. Найбільшого поширення в практиці абсорбційної спектроскопії набули прилади, у яких в якості монохроматизаторів застосовуються світлофільтри й призми.

Відомо кілька типів світлофільтрів. Залежно від виду оптичного явища, що використовується для монохроматизації світла, конструюють абсорбційні, інтерференційні або інтерференційно-поляризаційні світлофільтри.

Дія абсорбційних світлофільтрів базується на тому, що при проходженні світла через тонкий шар внаслідок поглинання відбувається зміна величини й спектрального складу світлового потоку. Абсорбційні світлофільтри мають невелику прозорість ($T = 0,1$) і досить широку смугу пропускання ($\Delta\lambda = 30$ нм і більше). Характеристики інтерференційних світлофільтрів значно кращі. Світлофільтр складається із двох найтонших напівпрозорих шарів срібла, між якими знаходиться шар діелектрика. У результаті інтерференції світла в пучку залишаються промені з довжиною хвилі, рівній подвоєній товщині діелектричного шару. Прозорість інтерференційних світлофільтрів становить $T = 0,3 \dots 0,8$. Ефективна ширина пропускання звичайно не перевищує $5 \dots 10$ нм. Для ще більшого звуження смуг пропускання іноді користуються системою двох послідовних інтерференційних світлофільтрів.

Найбільш універсальними монохроматизаторами є призми, виготовлені із кварцу, скла й деяких інших матеріалів. Для інфрачервоної спектроскопії використовують призми з LiF, NaCl, KBr і інших галогенідів лужних і лужно-земельних металів. Ці ж матеріали застосовують для виготовлення кювет. Призми дозволяють одержувати світло високої монохроматичності в широкій області довжин хвиль.

Приймачі світла (рецептори.)

Основоположниками фізичної фотометрії є Ю.Ельстер і Г.Гейтель, які відкрили в 1889р фотоефект. В 1908р Ш.Фері розробив електричний фотометр, чутливість якого до різних довжин хвиль була близька до чутливості людського ока. Але лише в 1930-х роках, після удосконалення вакуумних фотоелементів і винаходу селенового фотодіоду, фізична (електрична) фотометрія стала широко застосованим методом, особливо в промислових лабораторіях.

Як рецептори в приладах абсорбційної спектроскопії використовують головним чином фотоелементи, фотопримножувачі, а іноді інтенсивність світла оцінюється на око. Для виміру інтенсивності інфрачервоного випромінювання застосовують фотоелементи, термоелементи й болометри. Приймачі світла характеризуються спектральною чутливістю - здатністю сприймати випромінювання різної довжини хвилі - і інтегральною чутливістю, яка вимірюється по дії на рецептор випромінювання, не розкладеного в спектр.

У термоелементах використовується термоЕРС, що виникає при змінненні температури спаю між металами або сплавами під дією інфрачервоного випромінювання. Широко застосовуються для цих цілей термопари мідь - константан, срібло - бісмут та ін.

Принцип дії болометра заснований на змінненні електроопору матеріалу при нагріванні. Термочутливий елемент, що являє собою зачернену платинову, сурьмяну або іншу тонку металеву пластинку, включають у мостову схему. Інфрачервоне випромінювання викликає нагрівання термочутливого елемента й розбаланс мосту, пропорційний інтенсивності падаючого випромінювання.

Промисловістю випускаються різні прилади абсорбційної спектроскопії: колориметри, фотометри, фотоелектро-колориметри, спектрофотометри й т.д., у яких використовують різні комбінації освітлювачів, монохроматизаторів і приймачів світла.

2 Методи вибору світлофільтрів

Світло поглинається розчином вибірково: при деяких довжинах хвиль світло поглинання відбуваються інтенсивно, а при деяких світло не поглинається. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких $h\nu$ дорівнює енергії збудження часточки і ймовірність їхнього поглинання більше нуля. Молярний коефіцієнт поглинання при цих частотах (або довжинах хвиль) досягає більших значень.

Розподіл по частотах (або по довжинах хвиль) значень молярного коефіцієнта поглинання називається спектром поглинання.

Зазвичай спектр поглинання виражають у вигляді графічної залежності оптичної щільності A або молярного коефіцієнта поглинання ϵ від частоти ν або довжини хвилі λ падаючого світла. Замість A або ϵ нерідко відкладають їхні логарифми.

Криві в координатах $\lg A - \lambda$ як показує рис.1.19, при зміні концентрації або товщини шару переміщуються по ординаті нагору або вниз паралельно самим собі, у той час як криві в координатах $A - \lambda$ (рис.1.20) цієї властивості не мають. Істотне значення має ця особливість для якісного аналізу.

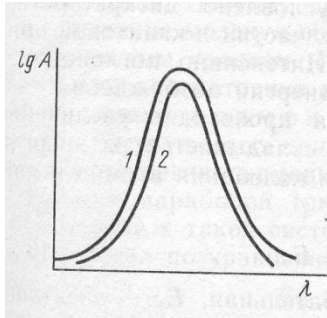


Рисунок 1.20—Залежність $\lg A$ від λ
1-розчин концентрації c в кюветі товщиною ℓ , см;
2- розчин концентрації $1/4c$ або в кюветі товщиною $1/4\ell$, см

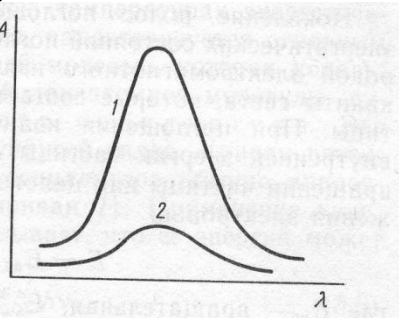


Рисунок 1.21 - Залежність A від λ
1-розчин концентрації c в кюветі товщиною ℓ , см;
2- розчин концентрації $1/4c$ або в кюветі товщиною $1/4\ell$, см

Таким чином, найбільший інтерес представляють наступні характеристики спектра: число максимумів (або смуг поглинання) і їхнє розташування по шкалі довжин хвиль (або частот); висота максимуму; форма смуг поглинання.

При фотометруванні необхідно обрати такий фотоелемент, у якого максимум спектральної чутливості знаходиться в області променів, що поглинаються розчином (в області максимуму на його спектрі). Всі інші промені, що не поглинаються розчином і потрапляють на фотоелемент, спотворюють результати його роботи. Для отримання найкращих результатів при фотометруванні спектральні характеристики фотоелементу, що застосовується, і світлофільтру повинні бути узгоджені зі спектральною характеристикою розчину: максимум поглинання розчину повинен співпадати з мінімумом поглинання світлофільтру (рис.1.21)

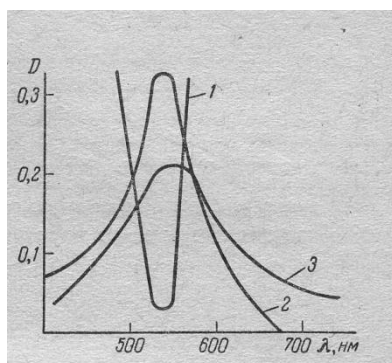


Рисунок 1.22 – Спектральні характеристики світлофільтра (1), фотоелемента (2) та досліджуваного розчину (3).

Лекція 9 Практичне застосування фотометричних вимірювань.

1. Якісний аналіз
2. Кількісний аналіз
- 2.1 Оптимальні умови фотометричного визначення
- 2.2. Основні прийоми фотометричних вимірювань

1. Якісний аналіз

Найбільший інтерес з точки зору якісного аналізу представляють коливальні (вірніше коливально-обертальні) спектри. Вони досить характерні, і в іноземній літературі їх нерідко називають *fingerprint*, тобто відбитки пальців, маючи на увазі неповторність інфрачервоного спектра сполуки.

Експериментальні дослідження коливально-обертальних спектрів показали, що смуги при деяких частотах можна привести у відповідність із коливаннями певних груп атомів або окремих атомів у молекулі. Такі частоти назвали характеристичними. Різні молекули, що містять той самий зв'язок або те саме атомне угруповання, будуть давати в ІЧ-спектрі смуги поглинання в області однієї й тієї ж характеристичної частоти. Це і є основою якісного аналізу по інфрачервоним спектрам. Характеристичні частоти дають можливість установити по спектру наявність певних груп атомів у молекулі й тим самим дозволяють судити про якісний склад речовини й будову молекул. Наприклад, смуги в області $3000 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$ можуть бути приписані лише О-Н- або N-H-зв'язкам, і відсутність смуг у цій області спектра однозначно свідчить про відсутність ОН- і NH-груп в аналізованій речовині. Приклади такого роду досліджень досить різноманітні. За допомогою інфрачервоних спектрів була встановлена будова багатьох олефінів, ароматичних сполук, карбонільних сполук, амінокислот і інших груп речовин. Було з'ясовано, наприклад, що більшість амінокислот існує в розчині в іонізованому стані.

Відсутність в інфрачервоному спектрі смуги, пов'язаної з якоюсь характеристичною частотою, є звичайно надійним доказом відсутності певної групи в молекулі. У той же час наявність смуги в деякій ділянці спектра є менш доказовим свідченням, тобто воно ще не завжди або не повністю доводить присутність передбачуваної групи в молекулі.

До теперішнього часу вивчені й зведені у відповідні атласи й таблиці інфрачервоні спектри більш ніж 20000 сполук, що істотно полегшує практичне проведення аналізу. Для одержання перших орієнтовних даних часто користуються так званою картою К о л т у п а, на якій зазначені спектральні області появи багатьох характеристичних частот і їхнє можливе віднесення. Для остаточних висновків звичайно потрібно більш ретельний аналіз спектра. Іноді завдання якісного аналізу може бути вирішена простим зіставленням спектра аналізованої речовини й «підозрюваної» сполуки.

Інфрачервона спектроскопія з успіхом використовується й в аналізі неорганічних речовин. Відомо, наприклад, що характеристична частота CO_3^{2-} становить 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} - 1130 , NO_3^- - 1380 , NH_4^+ - 3300 см^{-1} і т.д. У зв'язку із цим з інфрачервоних спектрів мінералів одержують досить коштовну інформацію про хімічний склад.

Електронні спектри поглинання для цілей якісного аналізу використовуються значно рідше, ніж коливальні, тому що вони звичайно бувають представлені невеликим числом широких смуг поглинання, які часто накладаються одна на іншу й повністю або частково перекриваються. Однак по електронним спектрам поглинання іноді вдається провести досить ефективний аналіз якісного складу, наприклад у нафтохімії

2 Кількісний аналіз

Методи кількісного аналізу базуються на законі Бугера - Ламберта - Бера, вираженому рівнянням (1.4). У зв'язку з тим що значення коефіцієнта пропускання T перебувають у межах від 0 до 1 ($1 > T > 0$), оптична щільність розчину $A = -\lg T$ може приймати, здавалося б, будь-які позитивні значення від нуля до нескінченності, тобто $\infty >$

$A > 0$. Однак експериментальному визначенню з необхідною точністю доступні далеко не будь-які значення A . Так, наприклад, значення $A < 0,01$ не визначають у зв'язку з великою похибкою їхнього вимірювання.

Рівняння (1.5) показує, що основними параметрами фотометричного визначення є довжина хвилі, при якій виконується вимірювання, оптична щільність, товщина кювети й концентрація забарвленого розчину. Істотний вплив мають різні хімічні фактори, пов'язані з повнотою й умовами протікання фотометричної реакції, концентрацією забарвлених і інших реактивів, їхньою стійкістю й т.д. Залежно від властивостей аналізованої системи й характеристик застосовуваного фотометричного приладу вибирають ті або інші умови аналізу.

2.1 Оптимальні умови фотометричного визначення

Довжина хвилі. При визначенні в розчині однієї світлопоглинаючої речовини аналітичну довжину хвилі, як правило, вибирають на максимумі смуги поглинання. Якщо в спектрі є кілька смуг, вибір звичайно зупиняють на найбільш інтенсивній, тому що робота в області максимуму світло поглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Пласкі максимуми кращі, тому що при цьому менше позначається погрішність у встановленні довжини хвилі, ніж у випадку гострих максимумів або крутоспадаючих ділянок кривої. Бажано також, щоб чутливість приймача випромінювання в області аналітичної довжини хвилі була максимальна. Однак практична реалізація цієї умови ускладнена, тому що конструкція звичайних фотометричних приладів передбачає не більше двох фотоелементів. Вибір аналітичної довжини хвилі при наявності в розчині декількох світло поглинаючих речовин значно складніше.

Світлопропускання (оптична щільність). Вимірювальний пристрій фотометричного приладу звичайно має постійну помилку ΔT у величині коефіцієнта пропускання T у всьому інтервалі його значень. Помилка в одиницях оптичної щільності ΔA у зв'язку із цим у всьому інтервалі не буде однакою. Тому при рішенні деяких завдань зручніше оперувати коефіцієнтом пропускання, а не оптичною щільністю. Рис. 1.27 показує, що при одній і тій же абсолютній погрішності ΔT абсолютна погрішність визначуваної концентрації Δc істотно збільшується зі збільшенням концентрації розчину ($\Delta c_2 > \Delta c_1$ хоча $\Delta T_2 = \Delta T_1$).

Відносна помилка $\Delta c/c$ буде зменшуватися з ростом концентрації й зростати зі збільшенням абсолютної помилки Δc

Г

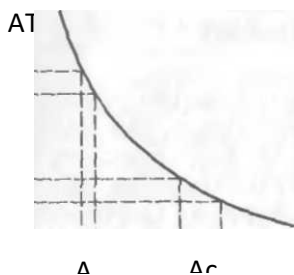


Рисунок 1.26-Залежність пропускання від c

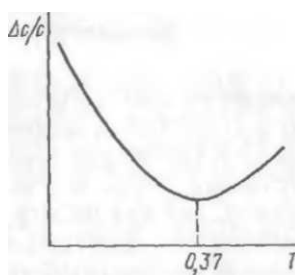


Рисунок 1.27- Залежність відносної погрішності від пропускання розчину

Більш строгий теоретичний розгляд і досвід показали, що оптимальна оптична щільність перебуває при більш високому значенні, чим 0,435, і становить приблизно 0,6...0,7 або трохи вище. Розрахунки й досвід показали також, що фотометричне дослідження розчинів, що мають $0,03 \geq A \geq 2,0$, характеризується більшими погрішностями. Ефективним прийомом при аналізі інтенсивно забарвлених розчинів є застосування методів диференціальної фотометрії.

Товщина світлопоглинаючого шару. Рівняння закону БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА показує, що чим більше товщина шару, тим більше оптична щільність i , отже, тим більше чутливим буде визначення за інших рівних умов. Однак зі збільшенням товщини шару (довжини оптичного шляху) зростають втрати на розсіювання світла, особливо при роботі з розчинами. Кювети з товщиною шару більш ніж 5 см для фотометрії розчинів звичайно не застосовуються.

Концентраційні умови проведення фотометричної реакції. У рівняння основного закону світло поглинання входить концентрація забарвленої (світлопоглинаючої) сполуки, тому перетворення визначуваного компонента в таку сполуку є однією з найважливіших операцій, яка значною мірою визначає точність аналізу. Забарвлені сполуки в розчині одержують у результаті, головним чином, реакцій окиснення - відновлення й комплексоутворення. Окисно-відновні реакції, що застосовують і у фотометрії, наприклад окиснення мангану до MnO_4^- протікають, як правило, практично повністю до кінця.

Значно більше складним є питання про концентраційні умови протікання в розчині реакцій комплексоутворення. Ускладнюючий вплив тут можуть мати процеси східчастого комплексоутворення, протеолітичні рівноваги, недостатня стійкість комплексу, що утвориться, власне забарвлення реагенту й т.д. Дію більшості цих факторів можна передбачати, якщо рівноваги в аналізованій системі досить докладно вивчені й константи відповідних рівноваг відомі (константи стійкості координаційних сполук, дисоціації реагентів і т.д.). Використовуючи ці дані, можна розрахувати, наприклад, при яких значеннях рН і концентрації реагенту буде досягнута необхідна повнота реакції, як будуть впливати супутні елементи й т.д.

Якщо забарвлена сполука утворена аніоном сильної кислоти, як, наприклад, при визначенні бісмуту у вигляді йодидного комплексу, то реакцію звичайно проводять при постійній концентрації реактиву й у досить кислому середовищі, що забезпечує пригнічення гідролітичних процесів. Концентрація аніона в таких системах від кислотності середовища не залежить. При використанні як реагент слабкої кислоти, наприклад при визначенні заліза у вигляді сульфосалцилатного комплексу, рН розчину повинен відповідати слабкокислої області, у якій дисоціація кислоти достатня й концентрація реактиву постійна. Особлива увага повинна бути приділена сталості рН у всіх досліджуваних розчинах. Для з'ясування оптимальних умов фотометричного визначення кожна система вимагає спеціального фізико-хімічного дослідження для встановлення складу сполук, що утворюються, визначення констант рівноваги й т.д.

Чутливість і точність методу. Мінімальну концентрацію, яку можна визначити фотометричним методом, звичайно розраховують по співвідношенню

$$C_{\min} = A_{\min} / \ell \varepsilon$$

Якщо для орієнтовних розрахунків прийняти, що $A_{\min} = 0,01$, $\ell = 1 \text{ см}$ і $\varepsilon = 10^3$, то $C_{\min} = 0,01 / 10^3 \cdot 1 = 10^{-5}$ моль/дм³.

Це не мінімальна концентрація фотометричного методу, тому що ε може бути на кілька порядків більше, однак значення $\varepsilon = 10^3$ притаманне багатьом забарвленим сполукам, і, таким чином, воно в якійсь мірі характеризує метод. Іноді як показник чутливості фотометричної реакції вказують просто величину ε , відомі й інші характеристики чутливості. Точність фотометричних методів залежить від індивідуальних особливостей фотометричної реакції, характеристик застосованого приладу й інших факторів і змінюється в досить широких межах. Звичайна погрішність фотометричних методів становить приблизно 1...2 % (відносних).

2.2 Основні прийоми фотометричних вимірювань

Метод градувального графіка. Відповідно до закону Бугера - Ламберта - Бера графік у координатах оптична щільність - концентрація повинен бути лінійним і пряма повинна проходити через початок координат. Для побудови такого графіка досить, загалом кажучи, однієї експериментальної точки. Однак градувальник графік звичайно будують не менш ніж по трьом точкам, що підвищує точність і надійність визначень.

При відхиленнях від закону Бугера-Ламберта - Бера, тобто при порушенні лінійної залежності A від c , число точок на графіку повинне бути збільшене. Застосування градувальник графіків є найпоширенішим і точним методом фотометричних вимірювань. Основні обмеження методу пов'язані із труднощами приготування еталонних розчинів і урахуванням впливу так званих третіх компонентів, тобто компонентів, які перебувають у пробі, самі не визначаються, але на результат впливають.

Метод порівняння зі стандартом. Метод є спрощеним варіантом методу градувального графіку (МГГ) і використовується у випадку несерійних фотометричних визначень, оскільки є менш трудомістким, ніж МГГ, але і менш точним: фотометрують досліджуваній ($c_x - A_x$) і стандартній ($c_{ст} - A_{ст}$) розчини і розраховують концентрацію c_x за формулою: $c_x = c_{ст} * A_x / A_{ст}$ (1.6)

Метод молярного коефіцієнта поглинання. При роботі цим методом визначають оптичну щільність декількох стандартних розчинів $A_{ст}$, для кожного розчину розраховують $\epsilon = A_{ст} / l c_{ст}$ і отримане значення ϵ усереднюють. Потім вимірюють оптичну щільність аналізованого розчину A_x і розраховують концентрацію c_x за формулою $c_x = A_x / (l \epsilon)$.

Обмеженням методу є обов'язкове підлягання аналізованої системи закону Бугера-Ламберта - Бера, принаймні, в області досліджуваних концентрацій.

Лекція 10 Спеціальні методи фотометричного аналізу

1. Метод добавок
2. Метод диференційної фотометрії
3. Екстракційно-фотометричні методи
4. Фотометричне титрування
5. Практичне застосування та загальна характеристика фотометричних методів.

1 Метод добавок. Цей метод застосовують при аналізі розчинів складного складу, тому що він дозволяє автоматично врахувати вплив «третьох» компонентів. Сутність його полягає в наступному. Спочатку визначають оптичну щільність A_x аналізованого розчину, що містить визначуваний компонент невідомої концентрації C_x , а потім в аналізований розчин додають відому кількість визначуваного компонента ($C_{ст}$) і знову вимірюють оптичну щільність $A_{x+ст}$

Оптична щільність A_x аналізованого розчину дорівнює

$$A_x = \epsilon C_x l, \quad (1.7)$$

а оптична щільність аналізованого розчину з добавкою стандартного

$$A_{x+ст} = \epsilon l (C_x + C_{ст}). \quad (1.8)$$

Порівняння рівнянь (1.7) і (1.8) дає

$$A_x / A_{x+ст} = C_x / (C_x + C_{ст})$$

або

$$A_x (C_x + C_{ст}) = A_{x+ст} * C_x.$$

Звідси знаходимо концентрацію аналізованого розчину:

$$C_x = C_{ст} A_x / A_{x+ст} - A_x \quad (1.9)$$

Концентрацію аналізованої речовини в методі добавок можна знайти також за графіком у координатах $A_{x+ст} = f(C_{ст})$. Рівняння (1.8) показує, що якщо відкласти $A_{x+ст}$

як функцію, $C_{ст}$ то отримаємо пряму, екстраполяція якої до перетинання з віссю абсцис дасть відрізок, рівний $-C_x$. Дійсно, при $A_{x+ст}=0$ з рівняння (1.8) слідує, що $-C_{ст}=C_x$.

2 Метод диференціальної фотометрії. Фотометрування інтенсивно забарвлених розчинів успішно здійснюється методом диференціальної фотометрії. У звичайній фотометрії порівнюється інтенсивність світла I_x , що пройшло крізь аналізований розчин невідомої концентрації, з інтенсивністю світла, що пройшли крізь розчинник. Коефіцієнт пропускання такого розчину буде дорівнює відношенню інтенсивностей (рис.1.28):

$$T_x = I_x / I_0.$$

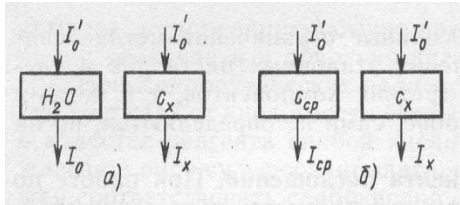


Рисунок 1.28 - Схема звичайної й диференціальної фотометрії:

а - звичайна, б - диференціальна

У диференціальній фотометрії другий промінь світла проходить не через розчинник, а через забарвлений розчин відомої концентрації - так званий розчин порівняння концентрацією $C_{порівн}$. Його інтенсивність позначимо як $I_{порівн}$. Інтенсивність світла, що пройшло через аналізований розчин, як і раніше нехай буде I_x . Відношення інтенсивностей $I_x / I_{порівн}$ називається умовним коефіцієнтом пропускання T'_x :

$$T'_x = I_x / I_{порівн}$$

Співвідношення $I_{порівн}$ до I_x характеризує коефіцієнт пропускання розчину порівняння:

$$T_{порівн} = I_{порівн} / I_0$$

$$\text{Оскільки } I_x = T_x I_0;$$

$$I_{порівн} = T_{порівн} I_0, \text{ то}$$

$$I_x / I_{порівн} = T'_x = T_x / T_{порівн}.$$

або, переходячи від коефіцієнтів пропускання до оптичних щільностей,

$$A'_x = A_x - A_{порівн};$$

$$A'_x = \epsilon l C_x - A_{порівн}. \quad (1.10)$$

де A'_x - відносна оптична щільність.

Рівняння (1.10) показує, що відносна оптична щільність, так само як і істинна, пропорційна концентрації забарвленої речовини, однак пряма $A'_x - C_x$ не проходить через початок координат (рис.1.29). Нехай аналізований розчин має оптичну щільність $A=4,0$, що методом звичайної фотометрії досить точно виміряти не можна. Взявши замість розчинника розчин $A_{порівн}=3,0$, одержуємо відносну оптичну щільність $A'_x = A_x - A_{порівн} = 4,0 - 3,0 = 1,0$, що можна виміряти вже з необхідною точністю.

Таким чином, диференціальна фотометрія істотно розширює область концентрацій, доступну для точних фотометричних вимірювань. Крім того, точність деяких методик

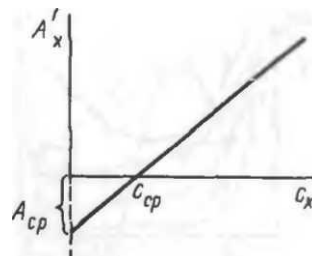


Рисунок 1.29- Градувальний графік диференціальної фотометрії

диференціальної фотометрії перевищує точність методик звичайної фотометрії.

3 Екстракційно-фотометричні методи. Екстракційні методи застосовують в аналітичній хімії дуже широко, причому визначення аналізованого компонента в екстракті може проводитися як фотометричним, так і будь-яким іншим методом: полярографічним, спектральним і т.д. Разом з тим існують деякі групи екстракційних методів, у яких фотометричне закінчення є найбільш ефективним, забезпечуючи необхідну швидкість і точність визначення. Ці методи звичайно називають екстракційно-фотометричними.

Досить розповсюдженою є методика, за якою визначуваний мікрокомпонент переводять у розчинну у воді забарвлену сполуку, екстрагують його й екстракт фотометрують. Вміст звичайно визначають методом градуувального графіка. Така методика дозволяє усунути заважаючий вплив сторонніх компонентів і збільшує чутливість визначення, тому що при екстракції відбувається концентрування мікродомішок. Наприклад, визначення домішок заліза в солях кобальту або нікелю проводять екстракцією його тіоціанатних комплексів аміловим спиртом.

Забарвлена сполука визначуваного компонента не обов'язково повинна бути розчинна у воді. Наприклад, дитизон і численні дитизонати металів практично нерозчинні у воді, але розчинні в багатьох органічних розчинниках. У цьому випадку до аналізованого розчину додають розчин дитизона у відповідному органічному розчиннику (наприклад, у тетрахлориді вуглецю), одержують забарвлений екстракт, який і фотометрують. Іноді буває зручніше екстракцію проводити одним реагентом, а забарвлену сполуку визначуваного елемента одержувати в екстракті вже за допомогою іншого.

4 Фотометричне титрування. У методі фотометричного титрування точка еквівалентності визначається за допомогою фотометричних вимірювань. У ході такого титрування виміряється світлопоглинання розчину. Природно, реалізація цього методу можлива, якщо є відповідний індикатор або хоча б один з компонентів реакції титрування поглинає світло. Наприклад, при титруванні заліза (II) дихроматом крива фотометричного титрування має вигляд, зображений на рис. 1.30. До точки еквівалентності (т.е.) оптична щільність розчину практично не змінюється, а після точки еквівалентності вона лінійно зростає пропорційно об'єму доданого дихромату. Точку еквівалентності знаходять графічно. Для цього досить мати кілька точок, що характеризують недотитрований розчин, і кілька точок для перетитрованого розчину. Процес титрування може бути автоматизований за допомогою фотометричного автотитратора (рис.1.31)

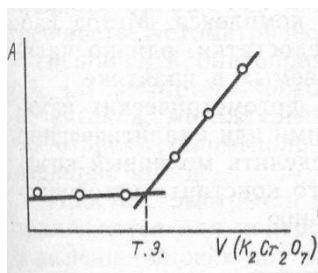


Рисунок 1.30 – Крива фотометричного титрування Fe (II) розчином калій біхромату

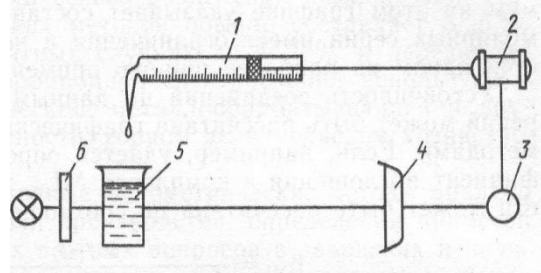


Рисунок 1.31 – Принципова схема фотометричного автотитратора

При титруванні розведених або слабозабарвлених розчинів крива титрування не має різкого мінімуму. Для знаходження точки еквівалентності в таких системах доводиться застосовувати більш складні графічні побудови або спеціальну математичну обробку.

Основною перевагою методу фотометричного титрування є можливість аналізу слабо забарвлених і розведених розчинів, які часто неможливо відтитрувати іншими методами, а також можливість автоматизації самого процесу титрування.

Практичне застосування та загальна характеристика фотометричних методів.

Фотометричні й спектрофотометричні методи аналізу застосовуються для визначення багатьох (більше 50) елементів періодичної системи, головним чином металів. Методами абсорбційної спектроскопії аналізуються руди, мінерали й інші природні об'єкти, продукти переробки збагачувальних і гідрометалургійних підприємств. Ефективно використовуються ці методи в металургійній, електронній, хімічній і іншій галузях промисловості, у медицині, біології й т.д. Велике значення вони мають в аналітичному контролі забруднень навколишнього середовища й рішенні екологічних проблем. Значно розширилися області практичного застосування методів абсорбційної спектроскопії завдяки більш широкому використанню інфрачервоної області спектра й приладів із вбудованою ЕОМ. Це дозволило розробити методи аналізу складних багатокомпонентних систем без їхнього хімічного розділення. Методи абсорбційної спектроскопії продовжують успішно розвиватися й удосконалюватися.

Методи абсорбційної спектроскопії мають високу чутливість (низька межа виявлення), вони селективні й точні. Методи можуть бути застосовані для аналізу великих і малих кількостей речовин, але особливо коштовною їхньою особливістю є можливість визначення домішок (до 10-5..10-6 %). Важливе значення має вибірковість багатьох фотометричних методів, що дозволяє проводити визначення елементів у складних пробах без хімічного розділення компонентів. Погрішність фотометричних методів звичайно становить 3...5%, зменшуючись у кращих випадках до 1...2% і нерідко до 0,5...1,0%. Методи абсорбційної спектроскопії використовують у хімічній, металургійній, металообробній і іншій галузях промисловості, гірничій справі, сільському господарстві, медицині й т.д.

Прості, швидкі й точні фотометричні методи аналізу застосовуються для контролю виробництва, визначення домішок і рішення багатьох інших важливих питань у заводських і науково-дослідних лабораторіях. Велике значення мають ці методи для дослідження різних реакцій, установлення складу й стійкості сполук, що утворюються. Успіхи хімії координаційних сполук і досягнення приладобудування дають всі підстави очікувати подальшого підвищення точності й чутливості цих методів.

Тема 1.2 Нефелометричний та турбідиметричний методи аналізу

Лекція 11 Теоретичні основи методів нефелометрії та турбідиметрії.

- 1 Сутність нефелометричного та турбідиметричного методів
- 2 Розсіювання світла, його закони.
- 3 Візуальні методи визначення концентрації каламутних розчинів

1 Сутність нефелометричного та турбідиметричного методів

Нефелометричний і турбідиметричний методи застосовують для аналізу суспензій, емульсій і інших мутних середовищ. Інтенсивність пучка світла, що проходить через таке середовище, зменшується за рахунок розсіювання й інших процесів взаємодії світла зі зваженими частками.

Нефелометричний метод визначення концентрації заснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного зваженими частками, а турбідиметричний - на вимірі інтенсивності світла, що пройшло через це середовище.

2 Розсіювання світла, його закони

Розсіювання світла частками, розміри яких більше довжини хвилі світла, що опромінює, називають розсіюванням Мі на прізвище вченого, що розробив теорію цього явища (1908).

Інтенсивність світла, розсіяного цими частками підкоряється *закону Релея*:

$$I = I_0 * (n_1^2 - n_2^2) / n_2^2 * N V_i^2 / \lambda^4 r^2 * (1 + \cos^2 \beta) \quad (2.1)$$

де n_1 , n_2 - показники заломлення часток і середовища відповідно; N - загальне число часточок, що розсіюють світло; V_i - об'єм даної часточки; λ - довжина хвилі падаючого

світла; r - відстань до приймача розсіяного світла, β - кут між падаючим і розсіяним світлом.

У присутності великих часток, діаметр яких вимірюється, наприклад, десятками нанометрів, закон Релея порушується, однак це не викликає великих ускладнень в аналітичній роботі, тому що зв'язок концентрації з інтенсивністю встановлюють за градувальними графіками. При дослідженні заданої системи показники заломлення n_1 і n_2 залишаються постійними, величини r і β визначаються конструкцією приладу й теж не міняються. За цих умов рівняння (2.1) переходить в

$$I = k I_0 N V^2 / \lambda^4 \quad (2.2)$$

Множник $1 / \lambda^4$ указує на швидке зростання інтенсивності розсіяного світла зі зменшенням довжини хвилі падаючого світла.

Концентрація, по визначенню, характеризує число часток в одиниці об'єму:

$$C = N / N_A V \quad (2.3)$$

де V - об'єм суспензії; N_A - стала Авогадро. Підставляючи рівняння (2.3) в (2.2), одержуємо

$$I = k I_0 N_A C V V_i^2 / \lambda^4 \quad (2.4)$$

При строгому дотриманні умов приготування об'єми часток суспензії виходять приблизно однаковими і їхні розміри цілком задовільно відтворюються від досвіду до досвіду. При постійних V , V_i , λ рівняння (3) приймає вигляд

$$I = k' I_0 c$$

або

$$I / I_0 = k' c \quad (2.5)$$

Рівняння (2.5) показує, що відношення інтенсивності розсіяного світла до інтенсивності падаючого пропорційно концентрації зважених часток. Градувальний графік у координатах I / I_0 як функція c буде лінійним.

З рівняння (2.5) слідує, що

$$A = - \lg c - \lg k', \quad (2.6)$$

Тобто оптична густина A зменшується з ростом концентрації, тому що зі збільшенням концентрації збільшується число часток, що розсіюють, і інтенсивність розсіяного світла зростає.

Відповідно до рівняння (2.6) графік у координатах $A - \lg c$ буде лінійним на протилежному графікові в координатах $A - c$.

При достатньому розведенні розчину інтенсивність світла I_c , що пройшло крізь суспензію або інше мутне середовище, підкоряється рівнянню, що має при сталості деяких умов вид, аналогічний рівнянню закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$\lg I / I_0 = - k \ell c, \quad (2.7)$$

де ℓ - товщина шару, а k іноді називають молярним коефіцієнтом мутності розчину.

Рівняння (6) справедливо в умовах строгої сталості умов одержання суспензії.

3 Візуальні методи визначення концентрації каламутних розчинів

Візуальні методи визначення концентрації каламутних розчинів аналогічні візуальним методам визначення концентрації забарвлених розчинів

➤ Метод стандартних серій (каламутної шкали)

При визначенні даним методом досліджуваній розчин в шарі певної товщини порівнюють з набором стандартних розчинів такої ж товщини шару, які відрізняються один від одного ступінню каламутності на 10-15%. Невідома концентрація дорівнює концентрації стандартного розчину, каламутність якого співпадає з каламутністю досліджуваного розчину або знаходиться між двома найближчими: більш та менш каламутними. Спостереження каламутності досліджуваного і стандартних розчинів ведуть вздовж осі пробірки.

Межі концентрацій, визначуваних даним методом, залежать від здатності спостерігача уловлювати різницю в степені каламутності сусідніх розчинів. Необхідною умовою є стійкість суспензій стандартних розчинів.

Переваги методу: визначення може бути проведене дуже швидко, без застосування складної апаратури.

Недолік методу: мала точність (напівкількісні визначення) – користуючись стандартною серією, можна отримати лише приблизні значення концентрації (в межах двох сусідніх стандартних розчинів). Похибка методу 15-20%. Цей метод може бути застосованим для розчинів, каламутність яких достатньо стійке в часі. Інколи застосовують набори каламутного скла, відповідно різним степеням каламутності. В більшості випадків майже кожного дня приходиться готувати свіжі стандарти.

➤ *Метод урівняння.*

Урівняння каламутності здійснюється шляхом змінення товщини шарів за допомогою візуальних приладів – колориметрів-нефелометрів. Цей метод може бути застосований лише для аналізу розчинів, у яких залежність світлорозсіювання від концентрації прямолінійна.

$$C_x/C_{ст} = l_x/l_{ст}, \text{ звідки } C_x = C_{ст} * l_x/l_{ст} \quad (2.8)$$

Лекція 12 Інструментальні методи аналізу каламутних розчинів.

1. Принципова схема нефелометру НФМ
2. Фототурбідиметричне титрування

1 Принципова схема нефелометру НФМ

Для точних нефелометричних досліджень використовують *нефелометри*. На рис.3.1 наведено схему нефелометра НФМ.

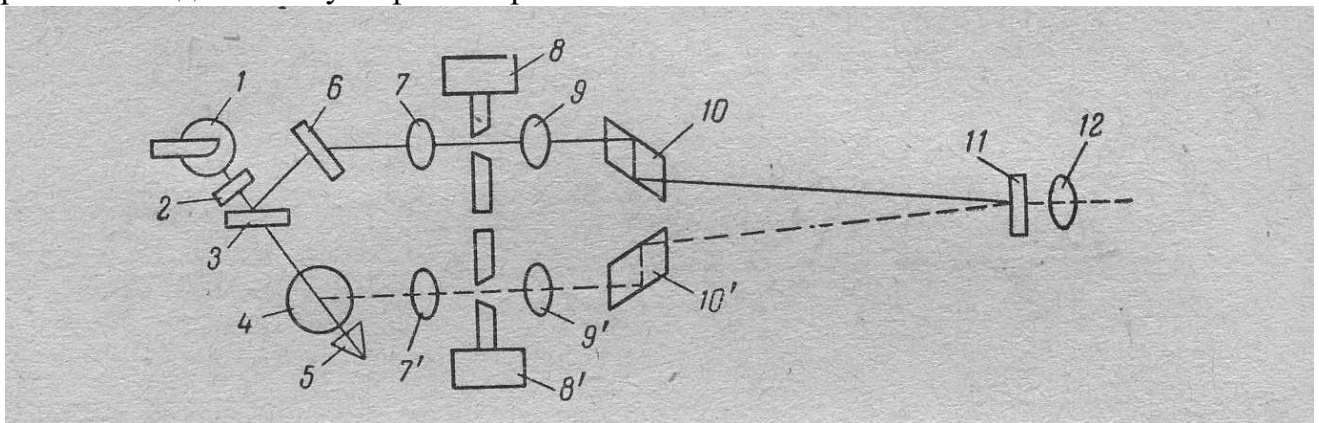


Рисунок 2.1 – Принципова схема нефелометра НФМ:

1 - електрична лампа; 2 – світлофільтри; 3 – скляна пластинка; 4 – кювета з досліджуваним розчином; 5 – ловушка світла; 6 – скляний розсіювач; 7, 7' – лінзи; 8, 8' – урівняльні діафрагми; 9, 9' – лінзи; 10, 10' – ромбічні призми; 11 – світлофільтр; 12 – окуляр.

Потужний світловий потік від електричної лампи 1 проходить крізь світлофільтр 2 і потрапляє на скляну пластинку 3. Частина світлового потоку віддзеркалюється від цієї пластинки і потрапляє на скляний розсіювач 6, а частина цього потоку потрапляє в кювету 4, заповнену досліджуваним розчином. Світловий потік, що виходить з кювети, гаситься в ловушці світла 5. Розсіяна часточками, що знаходяться в розчині, частина світлового потоку проходить крізь лінзу 7, урівняльну діафрагму 8, лінзу 9 і за допомогою ромбічної призми 10 направляється через світлофільтр 11 в окуляр 12,

освітлюючи одну половинку оптичного поля. Світловий потік від розсіювача 6 проходить такий само шлях крізь лінзу 7, урівняльну діафрагму 8, лінзу 9 і за допомогою ромбічної призми 10 направляється через світлофільтр 11 в окуляр 12, освітлюючи другу половинку оптичного поля. Змінюючи розміри щілин урівняльних діафрагм 8 і 8' можна досягти урівняння світлових потоків – оптичної рівноваги.

Похибка при проведенні нефелометричних вимірювань, що досягає 10-15 %, складається з похибки проведення самого вимірювання і похибки при підготовці розчину до аналізу.

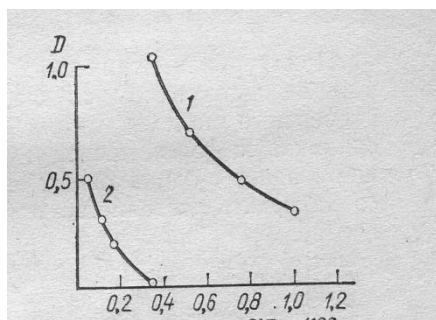


Рисунок 2.2 – Градувальні криві для визначення хлоридів із зеленим світлофільтром

2 Фототурбідиметричне титрування

При турбідиметричних вимірюваннях закони поглинання світла застосовані лише в тому випадку, якщо вимірюються дуже розведені дисперсні системи і якщо порівнюються каламутні середовища, що мають однакову форму часточок і однакову дисперсність. Для отримання осадів з однаковими оптичними властивостями необхідно строго дотримуватися сталості температури, порядку та швидкості змішування розчинів; велике значення має відносне пересичення розчинів, присутність сторонніх речовин і т.п. Указані труднощі, пов'язані з впливом різних факторів на властивості дисперсних систем, практично відпадають, коли точка еквівалентності знаходиться методом фотоелектротурбідиметричного титрування по максимуму помутніння.

Фотоелектротурбідиметричне титрування може бути виконане з використанням титраційного фотоколориметра.

Сутність турбідиметричного титрування полягає в тому, що до досліджуваного розчину в кюветі невеликими порціями з бюретки додають розчин реактиву, який утворює малорозчинний осад з визначуваним іоном. Після додавання кожної порції титранту відмічають показання гальванометру. В точці еквівалентності спостерігається максимум помутніння, що відповідає мінімальному відхиленню стрілки гальванометру. Подальше додавання реактиву не змінює ступені каламутності, а інколи навіть призводить до її зменшення внаслідок злипання дрібних часочок в більш крупні. Точку еквівалентності знаходять графічно за кривою титрування в координатах «Оптична густина- об'єм титранта» або «прозорість - об'єм титранта».

На рис.3.3 наведена крива фототурбідиметричного титрування амоній молібдату розчином плюмбум ацетату, на рис. 3.4 - крива фототурбідиметричного титрування йонів магнію розчином натрій фосфату.

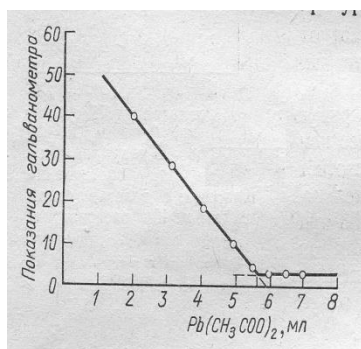


Рисунок 2.3 – Фототурбідиметричне титрування амоній молібдату розчином пльумбум ацетату

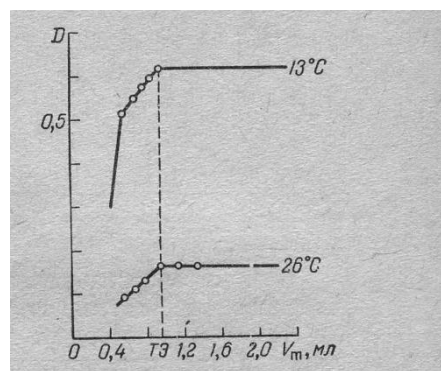


Рисунок 2.4 – Криві турбідиметричного титрування

Тема 1.3 – Люмінесцентні методи аналізу

Лекція 13 Теоретичні основи люмінесцентного методу.

1. Явище люмінесценції, його застосування для цілей аналізу
2. Класифікація люмінесценції
 - 2.1 За джерелом збудження
 - 2.2 За тривалістю свічення
3. Механізм виникнення свічення

1 Явище люмінесценції, його застосування для цілей аналізу

Відповідно до визначення С. І. Вавілова люмінесценцією називають світіння, надлишкове над температурним і тривалістю не менш ніж 10^{-10} с, що перевищує період світлових коливань. Від випромінювання нагрітих тіл вона відрізняється своєю нерівноважністю: люмінесценція практично не використовує теплову енергію випромінюючої системи, тому її часто називають холодним світлом. Це визначення відрізняє люмінесценцію також від всіх інших видів нерівноважного світіння - розсіювання й відбиття світла, комбінаційного розсіювання і т.д.

Люмінесценція виникає в результаті електронного переходу при поверненні часток зі збудженого стану в нормальне. Таким чином, молекула перетворює поглинену енергію у власне випромінювання. Цим люмінесценція також відрізняється від процесів невласного випромінювання - розсіювання й відбиття світла. Речовини, здатні до «холодного світіння» називають люмінофотами. Речовини люмінофори можуть перебувати в будь-якому агрегатному стані.

2 Класифікація люмінесценції

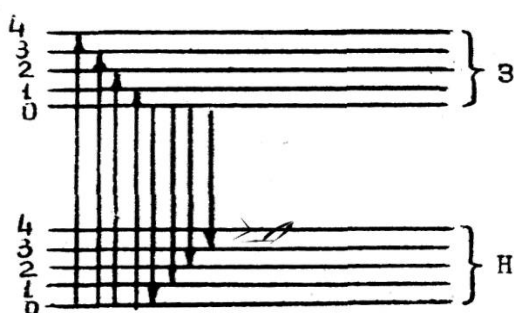
1.1 За джерелом збудження

1.2 За тривалістю свічення

В залежності від методу збудження розрізняють *фотолюмінесценцію* – свічення, яке виникає при поглинанні світлової енергії; *катодолюмінесценцію* – базується на свіщенні речовин при поглинанні катодних променів (електронів), *хемілюмінесценцію* – свічення, яке виникає при протіканні хімічних реакцій, *рентгенлюмінесценцію* – свічення, яке виникає під дією рентгенівського випромінювання, *тріболюмінесценцію* – свічення виникає під час руйнування кристалів і т.д.

За часом післясвітіння розрізняють два типи люмінесценції – *флуоресценцію* – світіння яке миттєво зникає після припинення дії джерела збудження і *фосфоресценцію*, - світіння, продовжується певний проміжок часу.

2. Механізм виникнення світіння



У найпростішому вигляді процес, збудження і світіння можна зобразити схемою, наведеною на рис.3.1.

Рисунок 3.1- Збуджений та нормальний стани молекули та переходи між ними в

процесі люмінесценції

Н – нормальний рівень основного стану з коливальними підрівнями 0,1, 2, 3, 4;

З – рівень збудженого стану з відповідними коливальними підрівнями 0,1, 2, 3, 4.

Вертикальні стрілки позначають оптичні переходи електронів в результаті поглинання або випромінювання світлових квантів, причому довжини стрілок пропорційні частотам або обернено пропорційні довжинам хвиль. Перехід з рівня N_0 на рівні V_0 , V_1 , V_2 , V_3 і V_4 відбувається в результаті абсорбції світла, потім протягом 10^{-9} – 10^{-10} с відбувається перерозподіл електронів по коливальним підрівням і випромінювання квантів світла в результаті переходів електронів з найбільш вірогідного рівня V_0 на підрівні N_0 , N_1 , N_2 , N_3 і N_4 . З цієї схеми видно, що довжини хвиль спектра флуоресценції зазвичай більші, ніж спектра поглинання. Перенос електронів з нормального рівня на збуджений і назад може відбуватися і з інших підрівнів, в результаті виходить широкий бесструктурний спектр флуоресценції, зсунутий відносно спектра поглинання в бік більш довгих хвиль.

Лекція 14 Закони люмінесценції

- 1 Закон Стокса-Ломмеля
- 2 Правило Левшина
- 3 Енергетичний і квантовий вихід. Закон Вавилова
- 4 Гасіння люмінесценції, його застосування для цілей аналізу

1 Закон Стокса-Ломмеля

2 Правило Левшина

На підставі схеми, розглянутої вище, було встановлено, що спектр люмінесценції зсунутий відносно спектру поглинання в сторону більш довгих хвиль (*закон Стокса-Ломмеля*). Доведено також зеркальну подібність спектрів поглинання і спектрів випромінювання люмінесценції для складних молекул. Зеркальна симетрія спектрів родаміну в ацетоні наведена на рис.3.2.

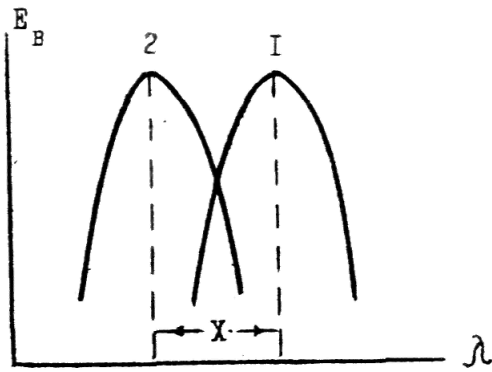


Рисунок 3.2- Зеркальна симетрія спектрів родаміну в ацетоні.
1 – спектр поглинання, 2 – спектр випромінювання.

Різницю між максимумом спектру поглинання і максимумом люмінесценції X називають *стоксовим зміщенням*. Чим більша величина стоксового зміщення для даної люмінесціюючої речовини, тим вища чутливість визначуваної речовини люмінесцентним методом.

3 Енергетичний і квантовий вихід. Закон Вавілова

Повнота перетворення енергії збудження при люмінесценції характеризується *енергетичним виходом* V_e , який являв собою відношення випромінюваної енергії люмінесценції E_l до поглинутої енергії збудження E_b .

$$V_e = E_l / E_b.$$

Повноту перетворення енергії можна охарактеризувати також величиною *квантового виходу* люмінесценції V_k , який дорівнює відношенню числа випромінюваних квантів при люмінесценції N_l до числа поглинутих квантів N_b при збудженні:

$$V_k = N_l / N_b. \quad (3.1)$$

Оскільки енергія кванта оптичного випромінювання дорівнює: $E = h\nu$, то зв'язок між енергетичним та квантовим виходом люмінесценції можна виразити виразом:

$$V_e = E_l / E_b = V_k (\lambda_b / \lambda_l) \quad (3.2)$$

Енергетичний вихід люмінесціюючого випромінювання залежить від довжини хвилі збудженого світла (закон Вавілова). Графічно ця залежність показана на рис. 4.3.

На ділянці I кривої величина енергетичного виходу росте пропорційно довжині хвилі збудженого світла; далі в ділянці накладання спектрів поглинання

і випромінювання відбувається різке падіння виходу (ділянка II).

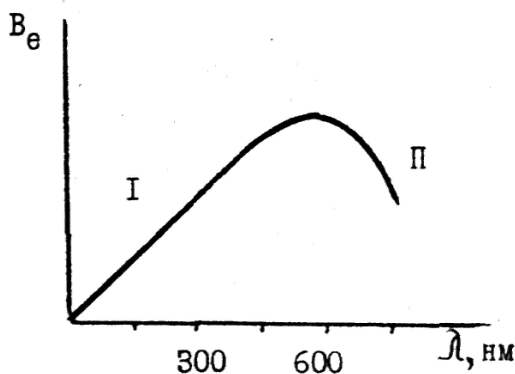


Рисунок 3.3 -Залежність виходу випромінювання від довжини хвилі збуджуючого світла.

Для ділянки кривої I можна записати: $V_e = a\lambda_b$, де a - коефіцієнт пропорційності.

Але оскільки $V_e = E_d / E_b = V_k (\lambda_b / \lambda_d)$, то, об'єднавши два рівняння і знаючи, що речовина при люмінесценції випромінює світло певної довжини хвилі, одержимо вираз: $V_k = a\lambda_k = \text{const}$, з якого слідує, що квантовий вихід люмінесценції залишається сталим на ділянці 1 наведеної кривої при збільшенні довжини хвилі збуджуючого світла до 500 – 600 нм. Саме ділянку спектру 1 (від 100 до 600 нм) використовують для кількісного визначення речовин. Якщо збудження молекули викликане ультрафіолетовим випромінюванням з більшою величиною енергії кванта, то надлишок енергії поглиненого кванта (відносно енергії випроміненого кванта) витрачається на внутрішньомолекулярні коливання, тобто перетворюється на теплову енергію.

На практиці для проведення люмінесцентного аналізу багатьох речовин використовують ультрафіолетові промені світла з більшою енергією кванту, які одержують в основному за допомогою ртутних ламп.

4 Гасіння люмінесценції, його застосування для цілей аналізу

Ділянка кривої II відображає різке зниження енергетичного виходу люмінесценції. Процеси, які призводять до зниження виходу люмінесценції, називають *гасінням люмінесценції*.

Причини гасіння різні і далеко не завжди в'яснено їх фізичний смисл. Розрізняють два види процесів гасіння: зовнішні і внутрішні, або гасіння I і II роду.

Гасінням I роду називають явища, які обумовлені швидким повертанням збудженої молекули в нормальний стан. Це відбувається, наприклад, при збудженні люмінесценції довгохвильовим світлом, який перекриває спектр люмінесценції.

Для звичайних умов люмінесцентного аналізу головне значення має гасіння II роду, яке обумовлене взаємодією між збудженими молекулами і молекулами сторонніх речовин або іншими молекулами самого люмінофору: це концентраційне гасіння, температурне гасіння і гасіння сторонніми домішками.

Концентраційне гасіння. Вихід люмінесценції при малих кількостях люмінофору пропорційний його вмісту в розчині і може бути використаний для кількісного люмінесцентного аналізу. Однак збільшення концентрації люмінофору призводить не до підсилення яскравості свічення, а, навпаки, до її зменшення. І нарешті, по досягненню певної концентрації речовини настає повне гасіння люмінесценції, тобто настає концентраційний бар'єр або концентраційне гасіння.

Концентраційний бар'єр для більшості люмінофорів знаходиться в області концентрацій $10^{-4} - 10^{-3}$ г/моль і є специфічним для різних люмінофорів, а також і для речовини в різних розчинах.

Явище концентраційного гасіння обриває: при розведенні концентрованих розчинів свічення відновлюється, що свідчить про відсутність складних фізико-хімічних перетворень.

Температурне гасіння. На вихід люмінесценції як органічних молекул, так і кристалофосфорів сильно впливає температура. Її підвищення зазвичай знижує вихід і інтенсивність люмінесценції. Підвищення температури призводить до зменшення в'язкості розчинника люмінофорів і збільшує коливальну енергію молекул. Останнє призводить до ослаблення внутрішньомолекулярних зв'язків і може обумовити перехід молекули без випромінювання в нормальний стан, в нову модифікацію, нездатну до свічення, викликати дисоціацію при збудженні.

Деякі органічні речовини не світяться в розчинах при кімнатній температурі, але світяться при заморожуванні. Істотно збільшується інтенсивність, люмінесценції при заморожуванні розчинів. Це явище використовується для кількісного визначення свинцю, вісмуту й сурми у вигляді галогенідних комплексів. Наприклад, при охолодженні до -196°C розчин, що містить свинець у концентрованій HCl, дає фіолетову люмінесценцію. Люмінесценція спостерігається також при заморожуванні органічних речовин і комплексів металів з органічними лігандами.

Гасіння люмінесценції сторонніми домішками. При додаванні до люмінесціюючих розчинів деяких речовин спостерігається гасіння люмінесценції. Такі речовини називають гасниками.

За своєю природою взаємодія гасників з люмінесціюючими речовинами може мати як хімічний, так і фізичний характер. Хімічне гасіння люмінесценції виникає в результаті утворення нових, не здатних до люмінесценції, продуктів при взаємодії люмінофору з гасником. Фізичне гасіння люмінесценції відбувається за рахунок передачі енергії збудженої молекули молекулі гасника.

Ефективність гасіння значною мірою залежить від розчиннику. Доволі активними гасниками для багатьох класів люмінофорів є йони окисників або речовин, що легко приймають електрони. До них належать, наприклад, I_2 , йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ та інші. Суттєво впливають на величину виходу і інтенсивність люмінесценції розчинені гази. Особливо це стосується кисню і оксидів нітрогену. Азот, аргон і деякі інші гази не впливають і навіть, навпаки, захищають молекулу від небажаного переходу енергії в теплоту.

Лекція 15 Практичне застосування люмінесцентних вимірювань

1. Якісний люмінесцентний аналіз. Дефектоскопія
2. Кількісний аналіз
3. Титрування з флуоресцентними індикаторами

1. Якісний люмінесцентний аналіз. Дефектоскопія

Спектр люмінесценції будь-якої речовини залежить від її природи. На цій залежності базується, якісний люмінесцентний аналіз. Суть його полягає в тому, що коли розглядати ззовні однакові об'єкти в білому світлі, то вони не відрізняються між собою, але після освітлення їх ультрафіолетовим світлом, можуть світитися по різному. Так, наприклад, неоднаково світяться свіже зерно і зерно, яке псується, що можна використати для визначення його якості. Сортовий аналіз використовується для сортування різних сортів скла, різних видів палива, для виявлення підрбок документів, у медицині.

Для виявлення різних дефектів на поверхні металічних виробів широко використовується так звана люмінесцентна мікроскопія. Нанесене на досліджувану поверхню люмінесціююче мінеральне масло при наявності суцільної тріщини просочується наскрізь на незмазану поверхню деталі. Люмінесціююча рідина залишається в дрібних тріщинах після того, як вона знята з поверхні деталі. Місця дефектів звичайно виділяються на темному фоні за їх яскравою люмінесценцією.

Різновидом якісного люмінесцентного аналізу являється сортовий аналіз, який дозволяє виявити невидимі при звичайному освітленні відмінності в досліджуваному об'єкті та використовується для виявлення сортності та якості скла, насіння, сільськогосподарської продукції, для виявлення мінералів у гірських породах, поверхневих та наскрізних дефектів, виявлення підрбок в криміналістиці.

Флуоресцентний аналіз заснований на утворенні люмінесціюючі комплексних сполук елементів із органічними речовинами, наприклад похідними флавонола, такими як морин, кверцетин, похідними тригідроксифлуорона, та гідроксиантрахінона, 8-оксихвоноліна, родамінами, тощо. Даний метод мало селективний, більшість реагентів являються груповими реагентами, тільки люмогаліон є специфічним для виявлення Галію та люмомагnezон – для виявлення магнію для збільшення селективності використовують екстракційно-флуоресцентний аналіз – попереднє розділення аналізованої суміші методом екстракції а також осадження розчинів та охолодження розчинів до температур рідкого азоту та гелію. В останньому випадку може виникнути і фосфоресценція.

Фосфоресцентний аналіз – це метод аналізу, який володіє високою селективністю, оскільки лише деякі катіони утворюють із органічними реагентами фосфоресціюючі

комплекси, самі ж реагенти не флуоресцюють. Для реєстрації спектрів та інтенсивності флуоресценції використовують фосфороскоп, при цьому флуоресценція не реєструється.

Хемілюмінесцентний аналіз заснований на світінні, що виникає в результаті окисно-відновних реакцій органічних речовин (люмінола, люцігеніну) із катіонами перехідних металів - Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Концентрацію металів визначають по зміні інтенсивності випромінювання. Границя виявлення металів складає $5 \cdot 10^{-7}\%$.

Люмінесцентний аналіз органічних сполук утруднений, оскільки їх спектри люмінесценції, як правило, не специфічні. Однак запропоновані методи кількісного виявлення порфіринів, вітамінів, антибіотиків та хлорофілу в розчинах. При використанні лазерів границя виявлення цих речовин складає $10^{-7} - 10^{-11}\%$. Ароматичні сполуки в заморожених розчинах вуглеводнів при температурі 77 К дають характерні для кожної сполуки спектри люмінесценції (ефект Польського). Тому даний метод використовують для виявлення та кількісного визначення поліциклічних ароматичних сполук в екстрактах рослин ґрунтів, продуктів харчування.

2 Кількісний аналіз

Кількісний люмінесцентний аналіз заснований на використанні співвідношення $I = kc$, що зв'язує інтенсивність флуоресценції (I) з концентрацією (c) флуоресцюючої речовини. Варто відмітити, що лінійна залежність спостерігається лише при малих концентраціях $10^{-4} - 10^{-8}$ моль/дм³, тобто люмінесцентний метод аналізу використовують для визначення мікрокількостей речовин.

У практиці кількісного люмінесцентного аналізу звичайно застосовується метод градуувального графіку або метод добавок на основі цього рівняння.

Метод калібрувального графіку застосовують у випадках, коли в аналізованому розчині відсутнє гасіння люмінесценції, викликане присутністю домішок або підвищеною концентрацією солей. Для його побудовання вимірюють інтенсивність люмінесценції ряду стандартних розчинів з відомою концентрацією визначуваної домішки.

У випадку коли в аналізованому розчині присутні домішки, що частково гасять люмінесценцію, користуються *методом добавок*: підготовлений до аналізу розчин розділяють на дві однакові частини, переносять їх в дві колби і в одну з них додають відому кількість визначуваної домішки. В третю колбу наливають розчин з холостою пробою. В усі три колби додають відповідну кількість реагента і вимірюють інтенсивність випромінювання. Вміст домішки ($W\%$) розраховують за формулою

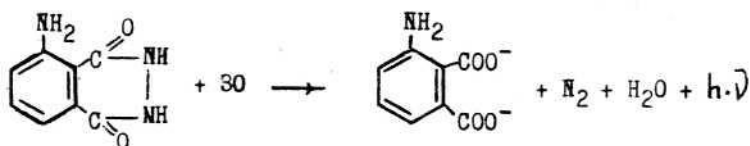
$$W\% = \frac{C_{ст}(I_x - I_0)V_1 \cdot 10^{-4}}{(I_x + C_{ст} - I_x)V_2 q}, \quad (3.3)$$

де I_x – інтенсивність люмінесценції аналізованого розчину; $I_{x+ст}$ – інтенсивність люмінесценції аналізованого розчину з добавкою; I_0 – інтенсивність люмінесценції холостого розчину; $C_{ст}$ – кількість добавки, мкг; V_1 – об'єм розчину, в якому розчинена наважка аналізованої речовини; V_2 – об'єм аликвотної частини розчину, взятої для аналізу, см³.

До теперішнього часу розроблені методи кількісного люмінесцентного визначення майже всіх елементів при вмісті в середньому $10^{-5}\%$.

Значне застосування в аналітичній практиці в даний час має хемілюмінесцентний метод аналізу, який базується на виділенні світла при перебігу хімічних реакцій. Як хемілюмінесцентний індикатор (люмінофор) найчастіше використовують гідразид 3-амівофталевої кислоти, який за свою яскраву хемілюмінесценцію був названий люмінолом. При окисненні люмінолу пероксидом водню та іншими окисниками у лужному середовищі спостерігається слабка хемілюмінесценція, інтенсивність якої різко зростає в присутності слідових кількостей металів – каталізаторів розкладу пероксиду водню в лужному середовищі.

Реакція окиснення люмінолу протікає за рівнянням:



Нині розроблено багато методик хемілюмінесцентного визначення слідових кількостей (домішок) металів у різних матеріалах високої чистоти. Всі вони базуються, на лінійній залежності між інтенсивністю хемілюмінесценції та концентрацією каталізатора в розчині.

Люмінесцентні індикатори, наприклад, люмінол, використовують також для встановлення точки еквівалентності в титриметричному аналізі. Застосування базується на залежності інтенсивності хемілюмінесценції від рН розчину.

Хемілюмінесцентний метод використовують також для аналізу малих кількостей органічних речовин - ароматичних амінів, фенолів, вуглеводів та ін. в останній час існує можливість застосування люмінесцентного методу аналізу для визначення фруктози і сахарози в меді, вуглеводах.

3 Титрування з флуоресцентними індикаторами

Великий інтерес викликало застосування люмінесцентних індикаторів у титриметричних методах. Люмінесцентні індикатори (α -нафтіламін, акридін і ін.) змінюють колір або інтенсивність люмінесценції залежно від властивостей учасників реакції, рН розчину або присутності окисника. Використовуючи як люмінесцентний індикатор, наприклад, морин, можна з погрішністю 5...10% титриметрично визначати алюміній, галій, цирконій і інші елементи при вмісті 1...10 мкг. Мідь можна титрувати флуорексоном у присутності нікелю, кобальту, заліза, марганцю й деяких інших елементів у розчинах, що містять 0,01...0,1 мкг Cu/cm^3 . Застосування люмінесцентних індикаторів дозволило вирішити ряд складних аналітичних завдань, зв'язаних, зокрема, з аналізом мутних і забарвлених середовищ (фруктові соки, вина й інші напої).

Істотно збільшується інтенсивність, люмінесценції при заморожуванні розчинів. Це явище використовується для кількісного визначення свинцю, вісмуту й сурми у вигляді галогенідних комплексів. Наприклад, при охолодженні до -196°C розчин, що містить свинець у концентрованій HCl , дає фіолетову люмінесценцію. Люмінесценція спостерігається також при заморожуванні органічних речовин і комплексів металів з органічними лігандами.

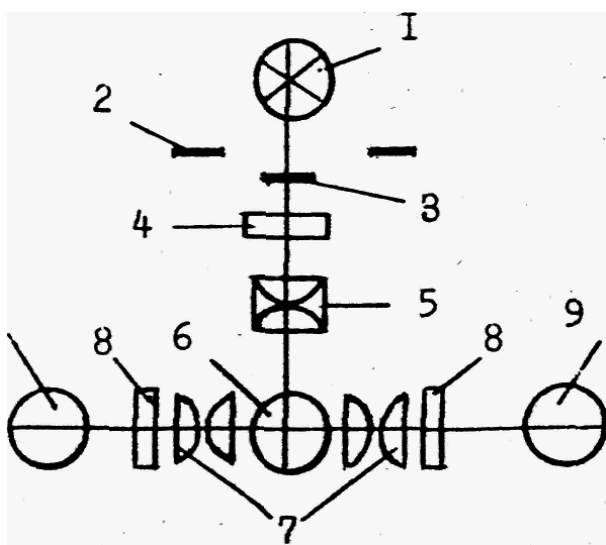
Лекція 16 Апаратура люмінесцентного аналізу

1 Принципова схема флуориметру

2 Сучасні флуориметри в аналітичній практиці

1 Принципова схема флуориметру

Апаратура для люмінесцентних досліджень повинна бути портативною, зручною, повинна забезпечувати проведення діагностичних спостережень у будь-яких умовах, мати оптико-світлотехнічну систему для концентрації випромінювання на визначену ділянку.



Основними вузлами апаратури для люмінесцентного аналізу (рис.3.4) є освітлювач із світлофільтрами, кювети, діафрагми і пристрій для вимірювання інтенсивності свічення. Освітлювачем для люмінесцентного аналізу, як правило, використовують ртутні лампи. Приймачем виступає фотоелемент або фотоомножувач.

1 - кварцова лампа; 2 - діафрагма;

- 3 - заслінка; 4 - світлофільтр;
- 5 - кварцова оптика;
- 6 - посудина з досліджуваним розчином;
- 7 - кварцова оптика; 8 - світлофільтри;
- 9 - фотоелементи.

Рисунок 3.4 - Схема лабораторного флуориметра ЕФ-3М.

Світло від кварцової лампи 1, проходячи через діафрагму 2, світлофільтр 4 і кварцову оптику 5, потрапляє на посудину з досліджуваним розчином. Люмінесцентне свічення досліджуваного розчину проходить через кварцову оптику 7, вторинні світлофільтри 8, потрапляє на фотоелемент 9. Фотоелемент, перетворюючи світлову енергію в електричну, подає її на електронний підсилювач, в анодний ланцюг якого підключений мікроамперметр. Покази мікроамперметра прямо пропорційні концентрації люмінесцюючої речовини.

2 Сучасні флуориметри в аналітичній практиці



« ФЛЮОРАТ®-02-ПАНОРАМА» - класичний дослідницький спектрофлуориметр. Для приладу розроблена гама приставок, що дозволяють проводити вимірювання поза кюветним відділенням приладу. Разом з тим прилад атестований як аналізатор «Флюорат-02», що дозволяє проводити вимірювання масової концентрації речовин відповідно до затверджених методик.

Переваги приладу:

-багатофункціональність; світлосильні монохроматори в каналах збудження й реєстрації люмінесценції; реалізовані режими спектральних і хроматографічних вимірів, вимірів кінетики --згасання люмінесценції, хемі- і біоломінесценції.

Процедура роботи

При флуориметричних дослідженнях виконується вимір спектральних характеристик збудження й/або випромінювання люмінесценції досліджуваних об'єктів у момент впливу імпульсів збуджуючого світла.

При дослідженні затриманої люмінесценції (фосфоресценції) аналізується кінетика загасання світіння при заздалегідь обраних умовах збудження й реєстрації люмінесценції. При дослідженні хемі- або біоломінесценції реєструється інтенсивність власного світіння зразка, викликаного хімічними або біологічними процесами в ньому.

Екологічні дослідження:

аналіз спектральних характеристик розчинених/диспергованих у водних середовищах нафтопродуктів, ідентифікація джерел забруднення нафтопродуктами акваторій портів, рік і водойм; дослідження процесів біодеградації нафтопродуктів у природних водоймах під впливом зовнішніх факторів; дослідження біопродуктивності водойм по флуоресценції хлорофілу.

Наукові дослідження:

вимір спектральних характеристик світіння (спектри збудження, фотолюмінесценції, синхронні спектри), визначення часу загасання фосфоресценції; дослідження органічних і неорганічних люмінесцюючих речовин, люмінесцентних міток, впроваджених у біологічні об'єкти.

Медичні дослідження:

дослідження світіння біопрепаратів, бактерій, вірусів,

Технологія:

контроль спектральних характеристик паперу, у т.ч. того, що використовується для друкування банкнот і цінних паперів;

аналіз спектральної чистоти люмінофорів, інших люмінесціюючих порошків.

Геологія:

дослідження гідрогеологічних процесів методом «флуоресціюючої мітки».

Судова експертиза:

аналіз спектральних характеристик чорнила, паперу й т.п. об'єктів.

Можливості використання аналізатора для аналізу питної і природної води

Визначуваний компонент	режим роботи аналізатора «Флюорат-02-3М»
мутність	нефелометрія
колірність	фотометрія
ХСК	фотометрія
нітрити	флуориметрія
нітрати	фотометрія
іони амонію	фотометрія
сульфати	турбідиметрія
феноли	флуориметрія
ПАР	флуориметрія
алюміній	флуориметрія
бор	флуориметрія
мідь	флуориметрія
цинк	флуориметрія
залізо загальне	фотометрія

Тема 1.4 Рефрактометричний метод аналізу.

Лекція 17 Теоретичні основи рефрактометричного методу аналізу

1 Сутність методу. Явище заломлення світла

2 Кількісна характеристика заломлення світла, вплив на неї різних факторів

3 Молярна рефракція

1 Сутність методу. Явище заломлення світла

Метод базується на залежності показника заломлення світла від складу розчину. Дослідження заломлення світла при проходженні променю через межу розділення прозорих однорідних середовищ (рефрактометрія) є, очевидно, найстаршим з оптичних методів, відомим ще по роботах І. Ньютона, Л. Ейлера, М. В. Ломоносова й ін.

В 80-і роки XIX ст. рефрактометри почали використовувати в практиці роботи заводських лабораторій і значення рефрактометричних методів стало швидко зростати. Рефрактометричний метод зберіг своє значення й у теперішній час як метод аналізу складних сумішей, дослідження властивостей речовин і взаємодії в хімічних системах.

Показник заломлення й повне внутрішнє відбиття.

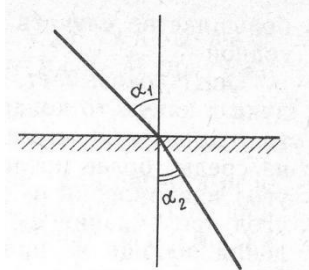


Рисунок 4.1 - Заломлення світла на межі двох середовищ

При падінні променю світла на межу розділу двох прозорих середовищ відбувається часткове відбиття світла від поверхні розділу й часткове розповсюдження світла в іншому середовищі (рис.4.1). Напрямок променю в другому середовищі змінюється відповідно до закону заломлення

$$n_{\text{відн}} = v_1/v_2 = \sin\alpha/\sin\beta \quad (4.1)$$

де v_1, v_2 – швидкості руху світла, відповідно, в I і II середовищі

$n_{\text{відн}}$ – відносний показник заломлення

α – кут падіння

β – кут заломлення

2 Кількісна характеристика заломлення світла, вплив на неї різних факторів

В аналізі використовують *показник заломлення відносний за повітрям*:

$$n = v_{\text{пов}}/v_{\text{сер}}, \quad (4.2)$$

де $v_{\text{пов}}, v_{\text{сер}}$ – швидкості руху світла, відповідно, у повітрі і середовищі

Показник заломлення залежить від довжини хвилі падаючого світла, температури й деяких інших зовнішніх умов. Температуру й довжину хвилі світла, при якій виконуються вимірювання, звичайно вказують біля символу n . Наприклад, запис n^{25}_{589} означає, що показник заломлення виміряний при 25°C для жовтої D-лінії натрію з довжиною хвилі 589 нм. Як нижній індекс у n замість довжини хвилі часто вказують тільки буквенний символ лінії (D для жовтої лінії натрію 589 нм, C для червоної лінії водню 656 нм і т.д.) і замість, наприклад, n^{25}_{589} пишуть n^{25}_D .

3 Молярна рефракція

Показник заломлення й густина речовини змінюються симбатно, тобто з ростом густини відбувається збільшення показника заломлення. Теоретичними й експериментальними дослідженнями було встановлено, що деяка функція показника заломлення n прямо пропорційна густині речовини ρ : $f(n) = \rho$

Коефіцієнт пропорційності ρ назвали *питомою рефракцією*. При множенні ρ на молярну масу M одержують *молярну рефракцію* R :

$$R = M\rho.$$

Для вираження функції $f(n)$ і, отже, для розрахунку рефракції було запропоновано кілька рівнянь. Найбільше поширення отримала теоретично обґрунтована формула Лоренца - Лорентца:

$$R = \left\{ n^2 - \frac{1}{n^2 + 2} \right\} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Величина рефракції, знайдена за цією формулою, практично не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску й т.д.).

В органічній хімії широко застосовується правило аддитивності молярних рефракцій, згідно з яким молярна рефракція сполуки дорівнює сумі атомних рефракцій елементів, що утворюють цю сполуку, а рефракція суміші дорівнює сумі молярних рефракцій її складових частин. Молярну рефракцію розчинів можна тому розглядати як лінійну функцію їх складу, вираженого в молярних частках. Розраховувалися також рефракції зв'язків і деякі інші рефрактометричні константи, користуючись якими можна визначати рефракції складних сполук без проведення експериментальних вимірювань.

Залежність показника заломлення від довжини хвилі падаючого світла називають дифракційною дисперсією або просто дисперсією. Звичайно мірою дисперсії вважають різницю показників заломлення при двох довжинах хвиль. Відносна зміна дисперсії, наприклад, у ряді гомологічних сполук звичайно перевищує змінення показника заломлення.

Лекція 18 Апаратура рефрактометричного методу

- 1 Принципова схема вимірювання граничного кута заломлення світла
- 2 Принципова схема рефрактометра

1 Принципова схема вимірювання граничного кута заломлення світла

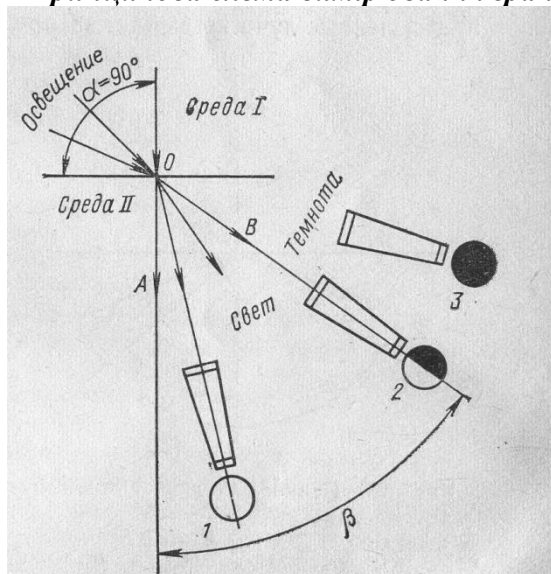


Рисунок 4.2 – Принципова схема вимірювання граничної величини кута заломлення

Нехай середовище II є більш оптично щільною, ніж середовище I. Якщо середовище I – не вакуум і не повітря, то відношення синуса кута падіння світлового променя до синуса кута заломлення дасть величину відносного показника заломлення. Величина $n_{відн}$ може бути також визначена як відношення показників заломлення середовищ, що розглядаються $n_{відн} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_I}{n_{II}}$.

При збільшенні кута падіння α буде збільшуватися і кут заломлення β , весь час залишаючись менше кута α . Коли кут падіння досягне 90° , величина кута заломлення досягне деякої граничної величини, меншої за 90° .

При цьому падаючий промінь буде рухатися вздовж поверхні розділення двох середовищ. Якщо кут $\alpha = 90^\circ$, то $\sin \alpha = 1$, і, відповідно, вираз $\sin \alpha / \sin \beta = n_1 / n_2$ запишеться так $1 / \sin \beta = n_2 / n_1$. Тоді $n_1 = n_2 \cdot \sin \beta$

Нехай середовищем I буде рідина, показник заломлення якої n_1 повинен бути визначеним, а середовищем II – призма з оптичного скла з відомим показником заломлення n_2 . Виходячи з виведеного співвідношення, ясно, що для визначення n_1 достатньо виміряти величину кута β . До цього і зводиться експериментальна задача.

2 Принципова схема рефрактометра

Для визначення показника заломлення в найбільш широко застосовуваних приладах використовують вимір кута повного внутрішнього відбиття. Принципова схема вимірювального приладу представлена на рис.4.2. Основною частиною приладу є вимірювальна призма 3 з оптичного скла з точно відомим показником заломлення n . Джерелом світла служить натрієва лампа або газорозрядна трубка (воднева, гелієва або ртутна), що дає лінійчатий спектр.

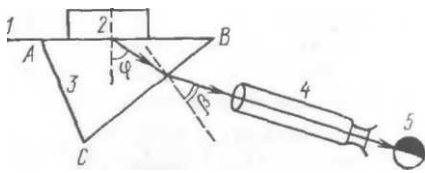


Рисунок 4.3 – Принципова схема рефрактометра

У рефрактометрі Аббе освітлення відбувається білим (немонохроматичним) світлом, однак завдяки призмі Амічі, що пропускає жовті промені без зміни, показник заломлення в цих приладах відноситься до D -лінії натрію.

Промінь світла 1 падає на кювету 2, що перебуває на входній грані АВ вимірювальної призми 3. Входна грань перебуває в оптичному контакті з досліджуваною рідиною й служить границею розділу, на якій відбувається заломлення й повне внутрішнє відбиття. Промінь, що відповідає граничному куту, називають граничним променем. Після заломлення на границі вихідна грань призми ВС - повітря він утворить із нормаллю до грані ВС кут β . Якщо кут β близький до граничного, поле зору 5 трубки 4 виявляється розділеним на світлу (освітлену) і темну (неосвітлену) частини. У цьому стані відліковий пристрій вимірювального приладу показує точну (до десятих часток градуса) величину кута β .

Цілком зрозуміло, що при вимірах за схемою, зображеної на рис.4.3, необхідно, щоб показник заломлення досліджуваної речовини був менше показника заломлення вимірювальної призми. Це, природно, обмежує інтервал значень n , доступних для дослідження з даною призмою. У комплект рефрактометра тому звичайно входить кілька призм, що дозволяють працювати в різних діапазонах значень показника заломлення.

Найбільш відомі конструкції рефрактометрів типу Пульфриха й типу Аббе. Крім методу граничного кута для виміру показника заломлення використовується метод призми, а також іммерсійний, інтерференційні й деякі інші методи.

Показник заломлення в іммерсійному методі знаходять при якісному порівнянні досліджуваної речовини з еталонними середовищами. Щоб знайти показник заломлення, наприклад, яких-небудь мінеральних зерен або кристалів, їх послідовно розглядають під мікроскопом у рідинах з відомими показниками заломлення. За допомогою смужки Бекке або інших ефектів визначають, більшу або меншу величину показника заломлення має досліджувана речовина в порівнянні з еталонним середовищем. Смужка Бекке з'являється при слабкому порушенні фокусування мікроскопа як тонка світла смужка на межі двох середовищ внаслідок заломлення світла. Для визначення показника заломлення використовується властивість смужки Бекке переходити при піднятті тубуса мікроскопа на середовище з більш високим показником заломлення, а при опусканні тубуса - на середовище з більш низьким значенням цієї величини.

Мінімальний розмір зерна, при якому виявляється цей ефект, становить 1...2 мкм. За допомогою смужки Бекке вловлюють різницю між показниками заломлення на 0,001. Іммерсійний набір для визначення показника заломлення складається з 50... 100 рідин з різними показниками заломлення.

Іммерсійний метод широко використовується в практиці мінералого-петрографічних досліджень. Велике значення він має для визначення складу бінарних ізоморфних сумішей карбонатів, сульфатів і ін., при дослідженні продуктів хімічної технології й т.д. Цей метод дозволяє визначати склад окремих твердих фаз, що спільно кристалізуються, відрізнити подвійні солі від механічної суміші солей, розрізнити ізомери й різні модифікації речовин однакового складу й вирішувати інші завдання. Він дуже зручний при аналізі вибухових і отруйних речовин, тому що для аналізу потрібні мізерно малі проби (міліграми) речовини. Однак незважаючи на ряд безперечних переваг, іммерсійний метод порівняно рідко застосовується в практиці аналітичних лабораторій.

Лекція 19 Практика рефрактометричних вимірювань

- 1 Кількісний аналіз.
- 2 Ідентифікація речовин, визначення чистоти.

1 Кількісний аналіз.

Розроблено численні рефрактометричні методики визначення складових частин у двохкомпонентних розчинах (водяні розчини спиртів, цукру, гліцерину, кислот, солей і т.д.). Чим більше різниця показників заломлення компонентів, тим більш високою буде точність аналізу. Показники заломлення багатьох технічно важливих сумішей зведені в спеціальні таблиці, що полегшують проведення рефрактометричного аналізу. Для визначення концентрації розчину звичайно використовується метод градуувального графіка, що будується в координатах показник заломлення - концентрація розчину (рис.4.3).

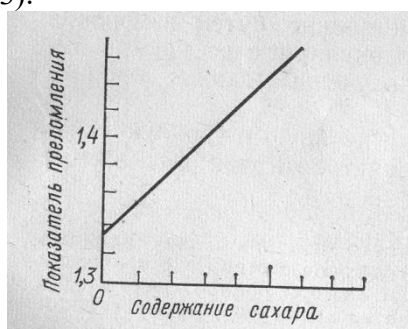


Рисунок 4.4 – Залежність показника заломлення розчину цукру від концентрації

Аналіз потрійних систем значно складніший, тому що поряд з виміром показника заломлення звичайно доводиться визначати ще яку-небудь властивість системи (густина, в'язкість і т.д). Великого розповсюдження набув рефрактоденсиметричний метод, заснований на вимірі показника заломлення й густини. При аналізі цим методом будується трикутна діаграма складу, на яку за експериментальними даними для стандартних розчинів наноситься сітка ізорефракт (ліній однакового показника заломлення) та ізоденс (ліній однакової густини) (рис.4.5, 4.6). За виміряними значеннями показника заломлення й густини аналізованого розчину на трикутнику складу знаходять точку, що відповідає цим величинам. Координати цієї точки прямо вказують на склад аналізованого розчину. На сьогодні цим методом аналізується кілька десятків потрійних систем, таких, наприклад, як метанол - етанол - вода, метанол - етанол - ацетон і т.д. Абсолютно необхідною умовою успішного аналізу є істотна різниця у величині хоча б однієї з вимірюваних властивостей.

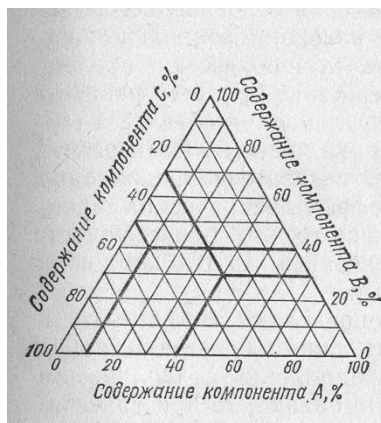


Рисунок 4.5-Графічне зображення складу трикомпонентної системи

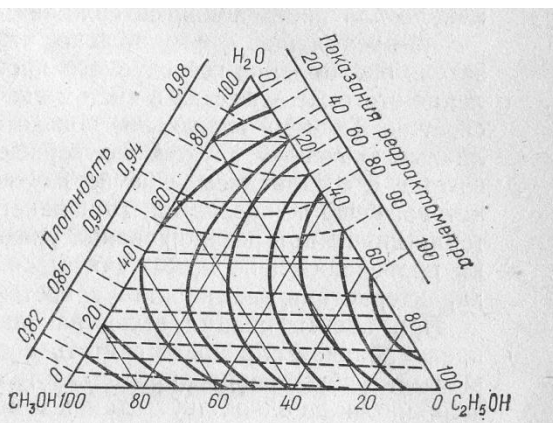


Рисунок 4.6- Потрійна діаграма для рефрактометричного аналізу трикомпонентної системи

Менш трудомісткі такі методи аналізу потрійних систем, як дисперсіометричний і метод вилучення, засновані на використанні тільки рефрактометричних вимірів. У дисперсіометричному методі вимірюють показник заломлення при двох довжинах хвиль і на трикутнику складу наносять сітку з ізорефракта і ліній однакової дисперсії. Подальші операції не відрізняються від прийомів рефрактоденсіометричного методу.

При роботі по методу вилучення визначають показник заломлення потрійної системи й один з компонентів кількісно видаляють підходящим реагентом. Так, наприклад, анілін із суміші з толуолом і метилциклогексаном видаляють хлоридною кислотою, метилетилкетон із суміші із циклогексаном і бензолом витягають водою й т.д. Подвійну суміш, що залишилася, можна проаналізувати звичайним методом градуовального графіка й далі по трикутній діаграмі встановити склад вихідного потрійного розчину.

Визначення всіх компонентів у сумішах більш складних, ніж потрійні, рефрактометрично неможливо. Однак зовсім не рідкістю є визначення в таких сумішах одного-двох компонентів.

Наприклад, у розчинах типу морської води рефрактометрично визначають один-два компонента й суму інших. Знайдена в такий спосіб «солоність» є важливою характеристикою морської води. До цього типу рефрактометричного аналізу відноситься визначення концентрації жирів і масел в органічних розчинниках, аналіз напівпродуктів і розчинів у цукровому виробництві, виготовленні фруктових соків і інших напоїв, виробництві джему й т.д. По типу потрійних сумішей аналізують лікарські препарати, кондитерські вироби, косметику й т.д. Широко застосовуються різні методи попереднього розділення складних сумішей - фракційна перегонка, екстракція й т.д. - з наступним рефрактометричним аналізом фракцій. Спеціальні рефрактометричні методи розроблені для аналізу нафтових фракцій. Вимірювання показника заломлення може бути використане в титрометричному аналізі для побудови кривої титрування й виявлення точки еквівалентності. Однак рефрактометричне титрування широкого поширення не одержало.

Рефрактометричні дослідження хімічної взаємодії, будови й інших властивостей сполук

Роботи із застосування рефрактометрії до дослідження хімічної взаємодії показали, що по вимірюванню показника заломлення можна виявити тільки досить сильною взаємодією, тому рефрактометричний метод дослідження хімічних процесів великого поширення не одержав.

Інтенсивний розвиток рефрактометрії на початку ХХ ст. у значній мірі пов'язаний з її застосуванням для дослідження структури й властивостей хімічних сполук. Дані по молярній рефракції й дисперсії привертала увагу як величини, що характеризують внутрішні властивості молекул і практично не залежать від температури, тиску й інших зовнішніх умов. Були встановлені деякі емпіричні закономірності, що зв'язують рефрактометричні константи з будовою сполук. Виявилось, наприклад, що молярна рефракція *транс-*

сполук завжди вища, ніж *цис*-ізомерів. У гомологічних рядах рефракції сусідніх членів відрізняються майже точно на те саме значення й т.д. Рефракція застосовується для дослідження поляризованості, а також електричних, термічних і інших властивостей речовин. Так, наприклад, по показнику заломлення й діелектричній проникності можна розрахувати електричний дипольний момент. За рефрактометричними даними можна розраховувати радіуси молекул, тому що досить точно дотримується пропорційність $a = kr^3$,

де a - поляризованість; r - радіус молекули; k - емпіричний коефіцієнт, що зберігає постійне значення в певних групах речовин.

2 Ідентифікація речовин, визначення чистоти.

Практика показує, що при вмісті розчиненої речовини не більше 10-20%, поруч з графічним методом (рис.4.4) в багатьох випадках можна користуватися лінійним рівнянням типу: $n = n_0 + kC$,

де n - показник заломлення розчину, n_0 - показник заломлення чистого розчинника, C - концентрація розчиненої речовини, k - емпіричний коефіцієнт, величина якого може бути знайдена шляхом визначення показників заломлення розчинів відомих концентрацій.

Вимірявши показник заломлення досліджуваного розчину можна розрахувати його концентрацію: $C = (n - n_0) / k$.

Розчинена речовина може розглядатися як домішка до розчинника і, відповідно, це рівняння може бути застосоване для визначення домішок в основній речовині.

З попередньої формули ясно, що при однаковості величин показників заломлення досліджуваного препарату (n) і цієї ж речовини в чистому вигляді вміст домішок дорівнює нулю. Тому співпадіння показників заломлення зразку з табличним значенням є підтвердженням його чистоти.

При ідентифікації речовини також визначають його показник заломлення. Якщо право вважати препарат лише задовільно чистим потребує співпадіння показників заломлення з табличними значеннями до однієї-двох одиниць в четвертому знаці, то при ідентифікації речовини при принциповому розв'язанні питання про те, з якою речовиною ви маєте справу, необхідна точність на порядок нижча (до 0,001-0,002). Для уникнення помилок при ідентифікації речовин слід визначати молярну рефракцію двома способами: за рівнянням Лоренца-Лорентца і як суму питомих рефракцій. Співпадіння рефракцій, розрахованих таким чином, і показників заломлення дозволить уникнути помилок.

Тема 1.5 Поляриметричний метод аналізу.

Лекція 20 Теоретичні основи поляриметричного методу аналізу

1 Сутність методу. Явище поляризації світла

2 Джерела поляризованого світла

3 Оптична активність речовин

1 Сутність методу. Явище поляризації світла

У звичайного природного променя коливання світлової хвилі відбуваються у всіх площинах, перпендикулярних напрямку світла. Промінь, у якого ці коливання відбуваються тільки в якійсь одній площині, називають поляризованим, а площина, у якій відбуваються коливання, - площиною коливань. Площина, перпендикулярна їй, називається площиною поляризації (рис.5.1).

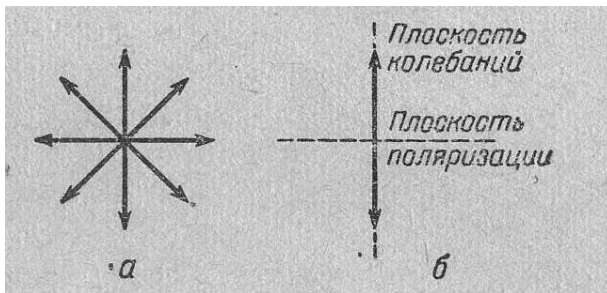


Рисунок 5.1 – Природній (а) і поляризований (б) промені

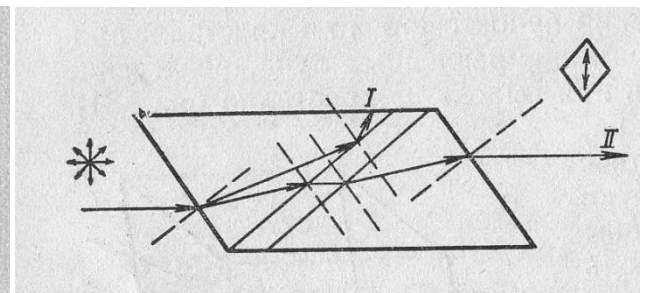


Рисунок 5.2 – Призма Ніколя

Багато кристалів і розчинів мають властивість повертати площину поляризації лінійно-поляризованого світла, у якій робить коливання електричний вектор даної світлової хвилі. Такі речовини називають *оптично активними*. *Поляриметричний метод аналізу* базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації променя світла, що пройшов крізь оптично активне середовище.

2 Джерела поляризованого світла

Природніх джерел поляризованого світла не існує. Любе джерело світлення (тіло, що світиться) випромінює неполяризовані хвилі. Елементарним джерелом світла є збуджений атом речовини.

В якості джерела поляризованого світла (поляризатора) використовують спеціальні призми або пластинки, вирізані з різних мінералів. Найбільш досконалою є *призма Ніколя*, виготовлена з ісландського шпату, яку скорочено називають *ніколь* (рис.5.2).

З кристалу ісландського шпату вирізають дві прямокутні призми і склеюють їх канадським бальзамом або іншим клеєм. Співвідношення між показниками заломлення звичайного і незвичайного променю в кристалі шпату і в шарі клею таке, що для звичайного променю цей шар є середовищем менш оптично щільним, а для незвичайного променю – відносно більш щільною. Тому на межі кристал-клей для незвичайного променю кут заломлення буде меншим кута падіння. Незвичайний промінь проходить крізь шар клею як крізь плоскопаралельну пластину.

Звичайний же промінь може відчувати на межі кристал-клей повне внутрішнє відображення, якщо кут падіння буде більшим за граничний кут. Останнє забезпечується відповідним розташуванням ніколя по відношенню до падаючих від джерела променів. Повністю віддзеркалений звичайний промінь поглинається зачорненою боковою поверхнею ніколя, і з поляризатору виходить один (незвичайний) промінь, що несе світло, хвилі якого коливаються в одній площині.

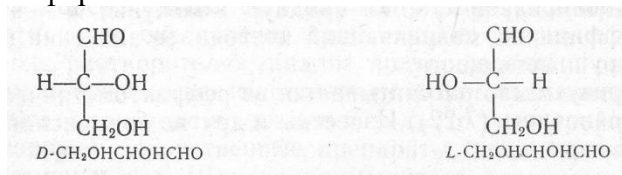
Канадський бальзам поглинає УФ промені. Тому призма Ніколя в такому виконанні є поляризатором лише для променів видимої частини спектра. Сам ісландський шпат прозорий для УФ променів, тому заміна клею (на гліцерин, наприклад) дозволяє застосовувати ніколі і для роботи в ультрахвильовій області спектра.

Деякі кристали мають здатність пропускати світло одного певного коливання. Після проходження такого кристала промінь світла стає поляризованим. Існують речовини, кристалам яких поруч з подвійним променезаломленням притаманне ще і явище *діхроїзму*, сутність якого полягає у вибірковості поглинання звичайного і незвичайного променів. Таке явище мають турмалін (складний мінерал, що містить бор і водні алюмосилікати натрію, магнію та інших елементів), герпатит (органічна речовина- сульфат йод-хініну). При виготовленні поляризаторів з герпатиту дрібні кристали цієї речовини однаково оптично орієнтовані укріплюються на целулоїдній плівці. Така плівка отримала назву *поляроїду*. Можливість виготовлення її у вигляді листа достатньо великих розмірів і дешевизна представляють значні переваги, що забезпечують поляроїдам широке

застосування в оптичних приладах і пристроях, що використовують властивості поляризованого світла.

3 Оптична активність речовин

Речовини, здатні змінювати площину поляризації, називають *оптично активними речовинами*, а нездатні - оптично неактивними. При проходженні поляризованого світла через оптично активну речовину відбувається поворот площини поляризації на деякий кут, який називають *кутом обертання площини поляризації*. Обертання називають правим і вважають позитивним (+), якщо воно відбувається за годинниковою стрілкою, коли дивляться назустріч променю, і лівим і вважають негативним (-), якщо воно відбувається проти руху годинникової стрілки. Перед назвою або хімічною формулою правообертаючої сполуки звичайно ставлять букву d, а лівообертаючої – букву l. Оптично неактивну екімолекулярну суміш право- і лівообертаючих ізомерів називають рацемічною сполукою. Перед їхньою назвою розташовують обидві букви, наприклад рацемат яблучної кислоти називається d l -яблучною кислотою. Прописні букви D і L перед назвою або формулою оптично активної сполуки (звичайно моносахарида або α -амінокислоти) указують на його приналежність до стеричних рядів D- або L-гліцеринового альдегіду, який обраний як сполука порівняння. До D- ряду відносять сполуки, які можна одержати із D - форми гліцеринового альдегіду, а до L-ряду - з його L- форми:



Обертання площини поляризації кристалічними речовинами є важливою характеристикою кристала, що широко використовується в техніці мікроскопії й у кристаллохімії. Оптична активність газоподібних молекул або розчинених речовин пов'язана з особливостями будови молекул (наприклад, відсутністю в них центра й площини симетрії й т.д.).

Лекція 21 Практика поляриметричних вимірювань

- 1 Якісний аналіз
- 2 Кількісний аналіз
- 2.1 Метод калібрувального графіку
- 2.2 Розрахунковий метод

1 Якісний аналіз

В оптично активних речовин кут повороту площини поляризації β залежить від товщини шаруючи речовини ℓ , його температури t , довжини хвилі світла λ , а в розчинах також від концентрації C .

Виявляється, що при даній температурі й довжині хвилі кут повороту площини поляризації світла в розчинах пропорційний товщині шару розчину і його концентрації:

$$\beta = [\alpha]_{\lambda}^t \ell C \quad (5.1)$$

Коефіцієнт $[\alpha]_{\lambda}^t$ називається *питомим обертанням оптично активної речовини*. Він чисельно дорівнює куту повороту площини поляризації шаром розчину одиничної довжини при одиничній концентрації (1 г/см³).

При визначенні $[\alpha]_{\lambda}^t$ прийнято виражати β у градусах, C - у грамах на 1 см³ розчину, ℓ - у дециметрах. Виміри звичайно проводяться зі світлом довжиною хвилі D-Лінії натрію при температурі $t = 20^\circ\text{C}$.

Відповідне це питоме обертання позначають $[\alpha]_D^{20}$. У такий спосіб:

$$\beta = [\alpha]_D^{20} \ell C$$
$$[\alpha]_D^{20} = \beta / \ell C \quad (5.2)$$

З рівняння (5.2) видно, що для визначення питомого обертання розчину необхідно приготувати розчин з відомою концентрацією, виміряти товщину шару розчину й визначити кут повороту площини поляризації. Кут повороту β можна визначити за допомогою поляриметра.

В деяких випадках спостерігається змінення питомого обертання площини поляризації в часі. Це явище називається *мутаротацією* і пов'язане з переходом однієї оптичної форми розчиненої речовини в іншу.

Таким чином якісний поляриметричний аналіз (ідентифікація речовин) зводиться до визначення питомого обертання оптично активної речовини (ОАР) і порівняння отриманого значення з довідниковими даними.

2 Кількісний аналіз

2.1 Метод калібрувального графіку

В основі кількісних поляриметричних методик знаходиться рівняння $\beta = \alpha C \ell$, що зв'язує кут обертання площини поляризації з концентрацією розчину. Однак безпосередній розрахунок за цим рівнянням виконують порівняно рідко, тому що питоме обертання площини поляризації α також може залежати від концентрації. Найбільш часто в практиці використовується метод градувального графіка в координатах кут обертання - концентрація. Особливо широко застосовують поляриметричні методики аналізу в цукровій промисловості й деяких інших галузях харчової промисловості (масложировій і т.д.), у фармацевтичних виробництвах, парфумерії й т.д.

Суміш оптично активних речовин може бути проаналізована спектрополяриметричним методом, тобто виміром кута обертання при різних довжинах хвиль. Методика цього аналізу дуже близька до методики спектрофотометричного визначення суміші двох забарвлених речовин. Спектрополяриметричні вимірювання надають коштовну інформацію також про структуру й інші властивості органічних і координаційних сполук.

2.2 Розрахунковий метод

Розрахунковий метод базується на визначенні концентрації ОАР безпосередньо за рівнянням $\beta = \alpha C \ell$, звідки $C = \beta / \alpha \ell$. Даний метод придатний для визначення вмісту лише тих речовин, у яких питоме обертання не залежить від концентрації ОАР. У випадку $C = \beta / \alpha \ell$, $[C] = \text{г/см}^3$; $[\ell] = \text{дм}$.

Лекція 22 Апаратура поляриметричного методу

- 1 Схема розташування поляризатору та аналізатору.
- 2 Принципова схема поляриметра.
- 3 Сахариметри

1 Схема розташування поляризатору та аналізатору

У будь-якому приладі для поляриметричного аналізу (поляриметрі) є поляризатор і аналізатор, між якими знаходиться трубка з аналізованим розчином (рис.5.3). Якщо поляризатор і аналізатор установлені так, що їхні площини поляризації паралельні між собою, то під час відсутності аналізованої речовини світло буде безперешкодно проходити через обидва пристрої і спостерігатися в зорову трубу. Якщо під час відсутності аналізованої речовини аналізатор повернути на 90° , тобто орієнтувати так, що його площина поляризації буде перпендикулярна площині поляризатора, то, мабуть,

поляризоване світло через аналізатор проходити не буде. Це положення «на темноту». При введенні між поляризатором і аналізатором оптично активного розчину в зоровій трубці з'явиться світло. Щоб знову домогтися «темряви», аналізатор необхідно повернути на деякий кут, який дорівнює куту обертання площини поляризації аналізованою речовиною. Величина кута обертання може бути безпосередньо прочитана на відліковому пристрої зорової труби.

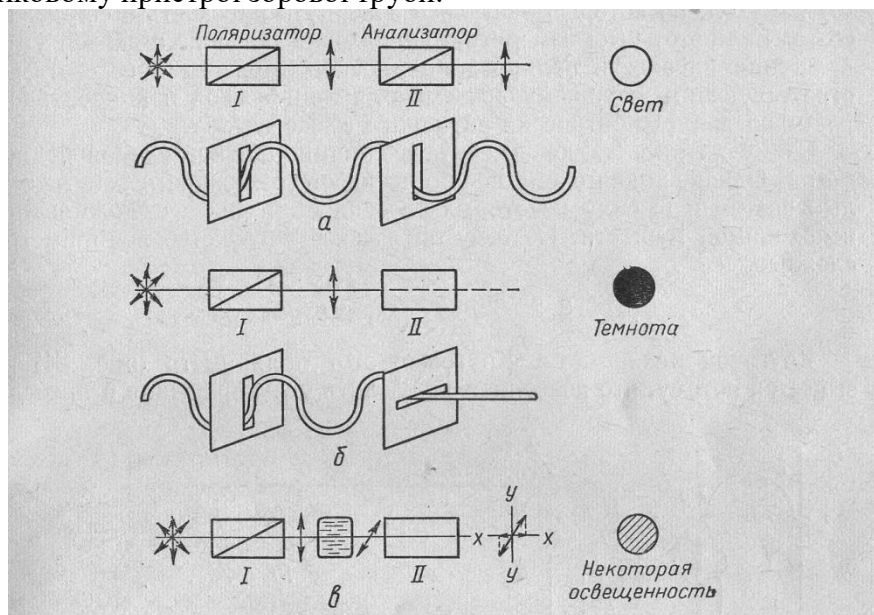


Рисунок 5.3 – Принципова схема поляриметричних вимірювань

В якості поляризатора і аналізатора звичайно використовують призму Ніколя (або просто ніколь), виготовлену з ісландського шпату (CaCO_3). Освітлювачем часто служить натрієва лампа. Оптична система поляриметра включає також пристрій для підвищення точності установки на «темряву». Це можуть бути додаткові призми Ніколя або так звані пластинки бікварцу. Пластинка бікварцу складається з ліво- і правообертаючого кварцу й розташовується після поляризатора перед трубкою з аналізованим розчином. При попередній установці на «темноту», коли ніколи взаємопаралельні, і під час відсутності аналізованого розчину пластинка бікварцу забарвлює поле зорової труби в суцільний сіро-фіолетовий колір. Введення аналізованого розчину викликає різкий колірний ефект: одна половина поля стає червоною, інша - синьою. Поворотом аналізатора відновлюють первісне сіро-фіолетове забарвлення всього поля й по куту повороту аналізатора знаходять кут обертання площини поляризації аналізованим розчином.

2 Принципова схема поляриметра

Поляриметри (рис.5.4) – прилади для вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого світла. Промені від джерела світла I (лампа розжарювання в 25-40вт) крізь вертикальний виріз 2 кожуху освітлювача проходять світлофільтр 3 і освітлювальну лінзу-конденсор 4 , що дає пучок паралельних променів, і далі крізь герпатитовий поляризатор 5 , розташований між двома пластинками захисного скла. Оптичні властивості світлофільтру і поляризатора поєднуються таким чином, що в світлі, яке проходить поляризатор, максимум інтенсивності відповідає променям з довжиною хвилі, як у жовтої лінії D в спектрі натрія. Це дозволяє працювати, користуючись звичайними джерелами світла. При відсутності світлофільтра поле зору було б забарвлене в різні кольори внаслідок *обертальної дисперсії*.

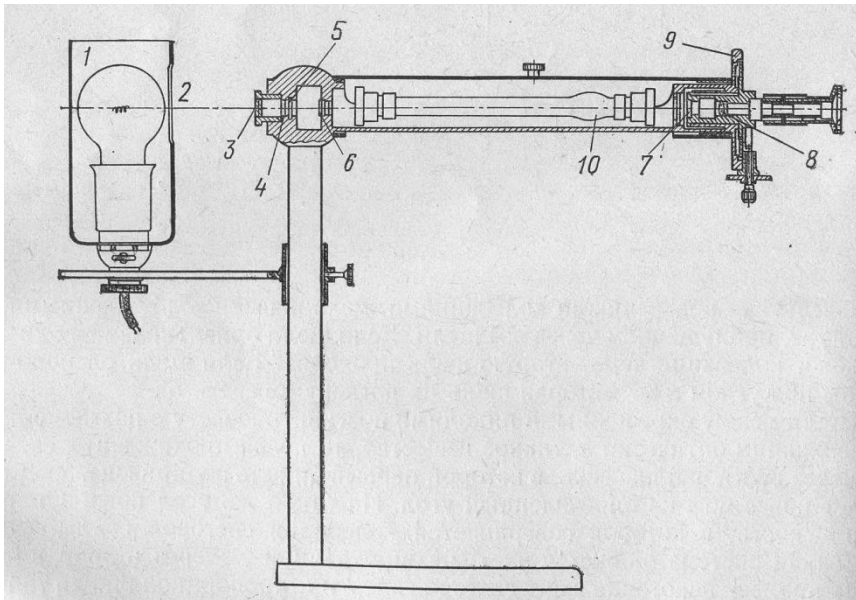


Рисунок 5.4 – Принципова схема поляриметра



Поляриметр Р 1000

На міцній металевій підставі приладу розміщені труби довжиною до 200 мм. Прилад оснащений змінними аналізатором, поляризатором і аксесуарами.

Технічні характеристики Р1000:

Джерело світла – натрієва лампа ($\lambda=589\text{nm}$)

Діапазон вимірювань – дві шкали $0-180^\circ$

Поділки шкали -1°



Модель D

Оптичний поляриметр моделі D фірми Bellingham+Stanley (B+S) – це високоякісний і економічний інструмент для виміру кута обертання оптично активних зразків.

Стандартний тубус (вимірювальна кювета) може мати довжину до 220 мм і використовується для виміру концентрації і оптичного обертання в продуктах харчування, цукрових розчинах, фармацевтичної й хімічної продукції. Даний поляриметр може використовуватися не тільки у виробничих або наукових лабораторіях, але й у

школах і університетах.

Для темних зразків передбачена можливість регулювання інтенсивності випромінювання. Додатково до поляриметра можуть поставлятися кювети різної довжини, устаткування для контролю температури й калібровані стандарти. Калібрування поляриметра D можуть здійснювати за допомогою кварцових стандартних пластин.

При роботі з поляриметром необхідно використовувати натрієві джерела світла.

Шкали:

Ангулярна 0 ... 360°, крок - 1°A

Мікрометричний барабан дозволяє проводити пряме зчитування з дозволом 0.05°A і оцінку до 0.02°A

Цукрова -30° ... + 130°, крок - 1°Z

3 Сахариметри

Цікавим різновидом поляриметра є сахариметр, який застосовується спеціально для аналізу розчинів цукру. На відміну від звичайного поляриметра, освітлювачем у якому служить натрієва лампа або інше джерело монохроматичного світла, у сахариметрі для цієї мети використовується біле немонохроматичне світло. Застосування такого освітлювача виявилось можливим внаслідок випадкового збігу обертальної дисперсії кварцу й розчинів цукру. Розчин цукру викликає праве обертання площини поляризації. Це обертання в сахариметрах компенсують введенням у промінь світла клина з лівообертального кварцу. Внаслідок рівності дисперсії оптичного обертання кварцу й розчину цукру компенсація відбувається при всіх довжинах хвиль, що й дозволяє використовувати для освітлення сахариметрів біле світло. Визначення на сахариметрі характеризуються високою точністю, тому що товщину клина можна виміряти дуже точно. Клином називають пристрій із двох клиновидних пластинок лівообертаючого кварцу й плоскої пластинки правообертаючого. Положення клина часто калібрують в одиницях концентрації, або так званих міжнародних цукрових градусах (100°S). Величині сто цукрових градусів (100°S) відповідає розчин сахарози, що містить 26 г в 100 см³ розчину при 20 °C і довжині трубки 2 дм.

Обертання площини поляризації при різних довжинах хвиль (дисперсію оптичного обертання) досліджують за допомогою спектрополяриметра, освітлювач якого дає монохроматичне світло заданої довжини хвилі в широкому спектральному інтервалі звичайно за допомогою кварцової диспергуючої призми.

У новітніх конструкціях поляриметрів і спектрополяриметрів для виміру інтенсивності світла застосовують фотоелементи й фотомножники, нерідко з'єднані з електронним записуючим потенціометром. Особливу цінність вони мають для досліджень в ультрафіолетовій ділянці спектра, недоступному для візуальних спостережень.

САХАРИМЕТР УНІВЕРСАЛЬНИЙ СУ-5



Призначений для виміру концентрації сахарози в розчинах по куту обертання площини поляризації.

Сахариметр застосовується для контролю технологічних процесів на підприємствах харчової, переробної, фармацевтичної, хімічної й іншої галузей промисловості, а також для контролю якості харчових продуктів.

Основні технічні дані й характеристики

1. Діапазон вимірів кута обертання площини поляризації в міжнародних цукрових градусах ($^{\circ}8$) при довжині хвилі $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ — *від мінус 40 до плюс 130* $^{\circ}8$.
2. Межі абсолютної погрешності, що допускається, вимірів- $\pm 0,05$.
3. Ціна поділки шкали — $0,05^{\circ}$.
4. Шкала сахариметра наведена до температури 20°C .
5. Діапазон діоптрійного наведення окуляра зорової трубки сахариметра — *від мінус 5,0 до плюс 5,0 діоптрій*.
8. Діапазон робочих температур — *від 10 до 35* $^{\circ}\text{C}$.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу базуються на вимірюванні електрохімічних явищ, які виникають у досліджуваному розчині або на поверхні електродів, які взаємодіють з розчинами. Електрохімічні явища в розчинах можна класифікувати на три типи:

- опір розчину електричного струму;
- виникнення потенціалу на електродах, опущених у розчин;
- електрохімічна реакція на електродах, яка виникає при накладанні певного потенціалу.

Залежно від використовуваних явищ розрізняють:

- потенціометрію - вимірювання потенціалів, які виникають на електродах;
- кондуктометрію (з англ. conductivity - електропровідність і метрія) - вимірювання опору досліджуваного розчину;
- вольтамперометрію - вимірювання залежності між величиною сили струму та потенціалом, накладеним на електроди;
- електрогравіметрію - гравіметричне визначення продуктів електрохімічної реакції на електродах;
- кулонометрію - вимірювання кількості електрики, що пройшла через розчин речовини в ході її електрохімічного перетворення.

В усіх цих методах величина електричного сигналу пропорційна концентрації речовини. Для проведення електрохімічних вимірювань застосовують спеціальну апаратуру. Пристрій для проведення електрохімічного аналізу звичайно складається з електрохімічної комірки, в якій знаходяться електроди, та вимірювального пристрою.

Тема 2.1 Кондуктометричний метод аналізу

Лекція 23 Теоретичні основи кондуктометричного методу, кількісний аналіз.

1. Сутність методу
2. Електропровідність як аддитивна величина

1 Сутність методу

В основі кондуктометричного методу аналізу лежить вимірювання електропровідності водних розчинів електролітів - кислот, основ, солей.

Якщо в посуд з розчином електроліту помістити два електроди і з'єднати їх з джерелом струму, то через розчин піде електричний струм, сила якого (I) визначається законом Ома:

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

де E - напруга на електродах; R - опір розчину.

Електропровідність - величина обернена опору. Якщо опір позначити R , то електропровідність:

$$W = \frac{1}{R} \quad (1.1)$$

Опір вимірюють в омах, електропровідність - в обернених омах (Om^{-1}) або *сіменсах* (См).

Електропровідність розчину залежить від його концентрації, властивостей розчиненого електроліту, а також від розмірів і розміщення електродів. Чим більша площа електродів і чим менша відстань між ними, тим більша електропровідність, виміряна за допомогою цих електродів.

Щоб можна було порівнювати між собою результати вимірювань, проведених різними електродами, вводять поняття *питомої електропровідності*. Вона являє собою електропровідність розчину, обмеженого двома плоскими електродами площею 1 м^2 і розміщених на відстані 1 м .

$$(\mu) \acute{x} = W \frac{l}{s}$$

де S - площа електродів, m^2 ; ℓ - відстань між електродами, m
Питома електропровідність \acute{e} вимірюють в $Om^{-1} \cdot m^{-1}$.

Електропровідність розчину W , виміряна за допомогою довільної пари електродів, виражається формулою:

$$W = \acute{e} \frac{S}{\ell}$$

При кондуктометричному аналізі електропровідність розчинів найчастіше виражають через питому електропровідність. Питома електропровідність залежить насамперед від концентрації і природи електроліту. Переносниками струму в розчинах електролітів є іони, на які розпадаються молекули електролітів при дисоціації у водному середовищі. Іони в розчині знаходяться в хаотичному русі. Коли до електродів підводять напругу, в розчині виникає електричне поле; під дією цього поля іони починають рухатися в певних напрямках, переносючи електричні заряди, через розчин починає протікати струм.

Чим більше іонів приймає участь у перенесенні зарядів, тим більша сила струму і тим більша електропровідність розчину. Питома електропровідність у розчинів більшості кислот, основ і солей з підвищенням концентрації спочатку зростає, але потім після досягнення певного максимуму починає спадати. Це пояснюється тим, що, коли концентрація розчину стає достатньо великою, подальше її збільшення супроводжується зменшенням ступеня дисоціації і збільшенням взаємодії іонів між собою.

Еквівалентною електричною провідністю називають провідність розчину, що містить 1 моль еквівалента речовини й перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 см. Її одиницею виміру є $Sm^2/cm^2/моль \text{ экв}$.

Питома й еквівалентна провідність взаємозалежні співвідношенням

$$\lambda = 1000 \acute{e} / c,$$

де c - молярна концентрація еквівалента, $моль/дм^3$. В області порівняно невисоких концентрацій еквівалентна електрична провідність електролітів звичайно росте зі зменшенням концентрації розчину й підвищенням температури.

Різні іони рухаються в електричному полі з різною швидкістю, тому розчини електролітів з однаковою концентрацією мають різну електропровідність. Швидкість руху іонів характеризується певною величиною - рухливістю іонів (u).

Таким чином, електропровідність (W) розчинів прямопропорційна концентрації йонів (C), їх рухливості (u), площі електродів (S) і обернено пропорційна відстані між електродами (ℓ):

$$W = kCuS/\ell, \quad (1.2)$$

або, враховуючи $S/\ell = \text{const}$, $W = kCu. \quad (1.3)$

2 *Електропровідність як аддитивна величина*

Електропровідність є величиною аддитивною, тобто якщо в розчині одночасно присутні декілька іонів, то його електропровідність буде величиною суммарною:

$$W = k(C_1u_1 + C_2u_2 + \dots + C_nu_n) \quad (1.4)$$

Гранична еквівалентна електрична провідність λ_0 може бути представлена сумою граничних електропровідностей, або граничних рухливостей іонів:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}, \quad (1.5)$$

де $\lambda_{0(+)}$ і $\lambda_{0(-)}$ - гранична еквівалентна електропровідність, або гранична рухливість відповідно катіона і аніона.

Закон аддитивності електричної провідності розчинів електролітів при безкінечному розведенні, який виражається рівнянням (1.5), був установлений Ф. Кольраушем в 1879р ще до появи теорії електролітичної дисоціації. Співвідношення (1.5) називають також *законом незалежного руху іонів*.

Числові значення рухливості іонів в водному розчині при кімнатній температурі знаходяться в межах $30 \dots 70 \text{ См}^2/(моль \text{ экв})$ і лише у іонів H^+ і OH^- Вони суттєво перевищують ці значення ($\lambda_{0(H^+)} = 350$; $\lambda_{0(OH^-)} = 199 \text{ См}^2/(моль \text{ экв})$), що пов'язано з особливим механізмом пересування цих іонів в електричному полі.

Електропровідність розчином зі збільшенням температури збільшується. В водних розчинах підвищення складає $2 \dots 2,5\%$ на градус. Температурну залежність граничної рухливості іонів часто виражають рівнянням:

$$\lambda_{0(t)} = \lambda_{0(25)} [1 + \alpha(t - 25)], \quad (1.6)$$

де α – емпіричний коефіцієнт, що залежить від природи іонів і розчинника.

Лекція 24 Практика кондуктометричних вимірювань

1. Прямий кондуктометричний аналіз
2. Кондуктометричне титрування, його різновиди
 - 2.1 Титрування двокомпонентних систем
 - 2.2 Титрування сумішей речовин

1. Прямий кондуктометричний аналіз

На залежності електропровідності розчину від вмісту в ньому розчиненої речовини засновано пряме кондуктометричне визначення концентрації розчинів - *пряма кондуктометрія*.

Готують серію розчинів з відомим вмістом досліджуваного електроліту і вимірюють їх електропровідність. По отриманим результатам будують графік залежності питомої електропровідності розчину від його концентрації - калібровану криву (рис.1.1). Потім визначають питому електропровідність розчину невідомої концентрації і за допомогою каліброваної кривої визначають вміст у ньому електроліту.

Наприклад, для визначення концентрації натрій хлориду NaCl попередньо готують розчин, який містить 200 г/дм³ цієї речовини. Потім, розбавляючи розчин, готують серію стандартних розчинів, які містять 40, 60, 80 і 100 г/дм³ NaCl. В електролітичній комірці визначають питому електропровідність цих розчинів μ : відповідно 0,0510, 0,0730, 0,0940 та 0,1140 См·см⁻¹. Будують графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію, а на осі ординат - питому електропровідність. За допомогою цього графіка, або каліброваної кривої, можна визначити вміст натрій хлориду в розчині, який містить від 40 до 100 г/дм³.

Досліджуваний розчин наливають у комірку і вимірюють його електропровідність. Припустимо, вона дорівнює 0,1030 Ом⁻¹·см⁻¹. На осі ординат знаходимо точку, яка відповідає цьому значенню питомої електропровідності μ , і проводять від неї горизонтальну лінію до перетину з кривою. Від точки перетину опускають перпендикуляр на вісь абсцис. Точка перетину з віссю абсцис відповідає вмісту натрій хлориду - 90 г/дм³ (рис.1.1).

При прямому кондуктометричному визначенні концентрації розчину C більша частина часу витрачається на підготовку стандартних розчинів і побудову каліброваної кривої. Виконання аналізу займає не більше 10 хвилин.

Якщо працювати постійно з однією і тією ж коміркою, можна спростити виконання аналізу. Не обов'язково розраховувати сталу комірку і питому електропровідність розчину μ . Можна виміряти опір стандартних розчинів і побудувати калібровану криву в координатах концентрація розчину - опір розчину. Тоді при аналізі невідомого розчину достатньо виміряти його опір і за допомогою каліброваної кривої знайти концентрацію.

Пряма кондуктометрія дуже зручна для серійних аналізів розчинів, які містять лише один електроліт, особливо забарвлених або каламутних розчинів. На залежності між концентрацією розчину і його опором основана робота промислових кондуктометрів (їх називають також концентратомірами), широко використовуваних для автоматичного контролю концентрації розчинів у цехах хімічних заводів.

У лабораторній практиці цей спосіб має обмежене застосування, оскільки електропровідність розчину залежить не тільки від концентрації досліджуваного розчину, але й від концентрації всіх іонів, присутніх у розчині, і тому наявність у досліджуваному розчині домішок може призвести до помилки в аналізі.

$$W = k(C_1u_1 + C_2u_2 + \dots + C_nu_n)$$

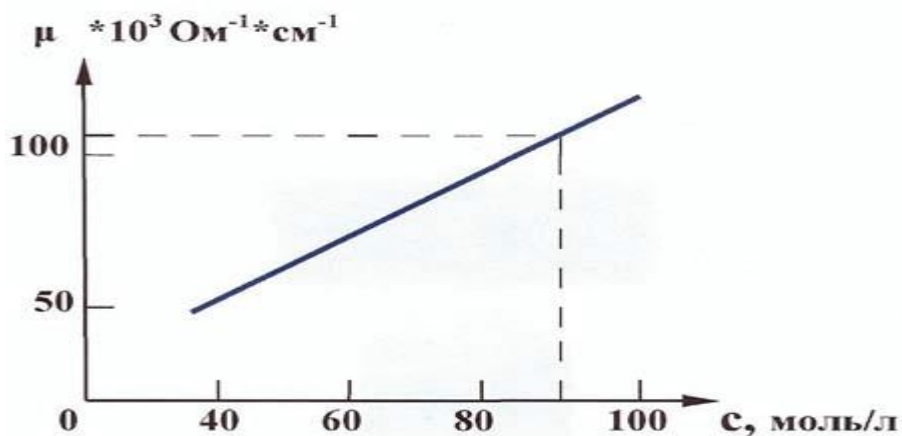


Рисунок 1.1- Градувальний графік залежності електропровідності розчинів від концентрації

2 Кондуктометричне титрування, його різновиди

2.1 Титрування двокомпонентних систем

Кондуктометричне титрування - метод титрометричного аналізу, що базується на зміні характеру електропровідності розчину в точці еквівалентності.

У вихідному розчині знаходяться іони речовини, яка досліджується. У міру титрування вміст іонів у розчині залишається незмінним. Іони одних сполук утворюють малодисоційовані речовини, іони інших - нерозчинні сполуки. В результаті хімічної реакції в розчині з'являються іони, які мають іншу рухливість.

Залежно від природи іонів у точці еквівалентності відбувається більш або менш різка зміна електропровідності розчину. Вона залежить від того, наскільки рухливість іонів, утворених у результаті реакції, відрізняється від рухливості іонів, виведених з розчину в результаті реакції.

Кондуктометричне титрування застосовують головним чином при реакції нейтралізації, осадження, комплексоутворення. Деякі з цих досліджень можна виконати і методами звичайного титрометричного аналізу, але якщо досліджуваний розчин каламутний і забарвлений, то кондуктометричне титрування дозволяє більш точно визначити кінець титрування.

За допомогою кондуктометричного титрування можна виконати дослідження, не виконувані звичайними методами об'ємного аналізу: аналіз суміші сульфатної і ацетатної кислот, суміші хлоридів і бромідів.

Кондуктометричне титрування по техніці виконання нагадує титрування в об'ємному аналізі і відрізняється від нього способом визначення точки еквівалентності. Точний об'єм досліджуваної речовини поміщають в електролітичну комірку і вимірюють його електропровідність. Потім з бюретки порціями додають робочий розчин. Після додавання кожної порції розчин у комірці перемішують і вимірюють його електропровідність. Такі вимірювання проводять до досягнення точки еквівалентності, потім додають ще кілька порцій робочого розчину і закінчують титрування.

Результати титрування заносять до таблиці і будують графік залежності кондуктометричного титрування: по осі абсцис відкладають об'єм робочого розчину, по осі ординат - електропровідність.

Побудована таким чином крива кондуктометричного титрування показує зміну електропровідності розчину в ході титрування. В точці еквівалентності характер кривої змінюється - спостерігається перегин або перелом кривої.

На рис.1.2 подано декілька графіків кондуктометричного титрування.

При кондуктометричному титруванні не завжди вдається отримати криву з явно вираженим переломом у точці еквівалентності. Іноді в цій точці спостерігається перегин

кривої і точку еквівалентності знаходять шляхом знаходження точки перетину продовжень прямолінійних ділянок кривої до і після точки еквівалентності (рис.1.3).

При масових аналізах звичайно не будують усю криву, а наносять на графік чотири значення електропровідності: два до точки еквівалентності і два після неї. Ці точки з'єднують попарно; точка перетину прямих, що з'єднують кожен пару, відповідає точці еквівалентності (рис.1.4).

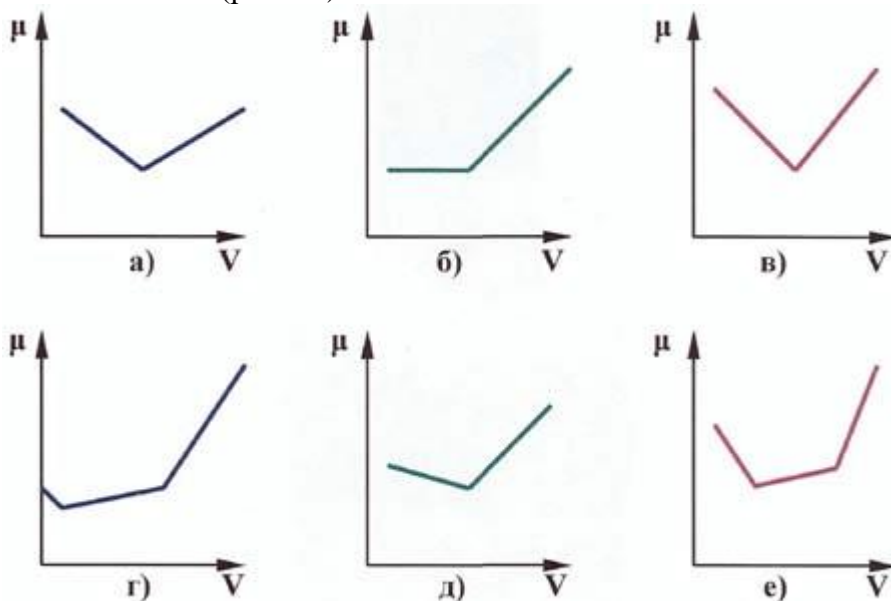


Рисунок 1.2 - Криві кондуктометричного титрування:

- а - розчину барій хлориду розчином натрій сульфату;
 - б - розчину аргентум нітрату розчином калій хлориду;
 - в - розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду;
 - г - розчину ацетатної кислоти розчином натрій гідроксиду;
 - д - розчину амоній хлориду розчином натрій гідроксиду;
 - е - суміші хлоридної та ацетатної кислот розчином натрій гідроксиду.
- (V - об'єм доданого робочого розчину, дм³;
μ - питома електропровідність, См·см⁻¹)

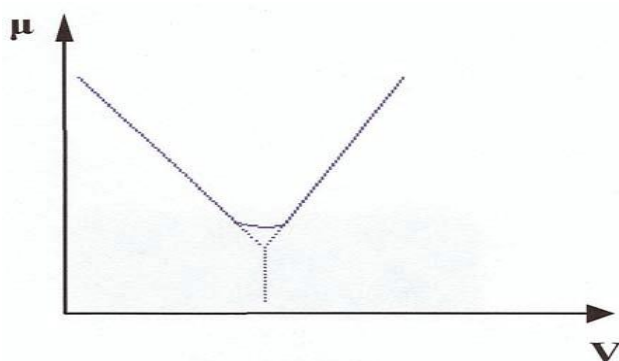


Рисунок 1.3 - Знаходження точки еквівалентності шляхом знаходження точки перетину продовжень прямолінійних ділянок кривої
(V-об'єм доданого робочого розчину, дм³,
μ - питома електропровідність, См·см⁻¹)

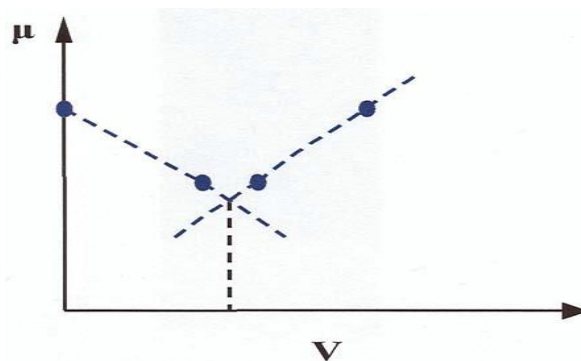


Рисунок 1.4 - Знаходження точки еквівалентності по чотирьом значенням електропровідності
(V-об'єм доданого робочого розчину, дм³,
μ - питома електропровідність, См·см⁻¹)

Вміст досліджуваної речовини розраховують за звичайною формулою об'ємного аналізу:

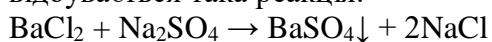
$$C_{f(x)} = C_{f(\text{титр})} * V_{(\text{титр})} / V_{(x)}$$

де $C_{f(x)}$, $C_{f(\text{титр})}$ – молярні концентрації еквівалентів досліджуваного і робочого розчинів, моль/дм³; $V_{(x)}$ - об'єм досліджуваного розчину, взятий для аналізу, см³; $V_{(\text{титр})}$ - об'єм робочого розчину, витрачений на титрування до точки еквівалентності, см³.

У даному випадку важливе не абсолютне значення електропровідності досліджуваного розчину, а характер її зміни в процесі титрування. При титруванні електропровідність досліджуваного розчину може змінюватися також внаслідок розбавлення його робочим розчином. Це не вплине на результат титрування, але може зробити менш чітким визначення точки еквівалентності. Щоб зменшити вплив розбавлення, використовують по можливості концентровані робочі розчини.

Залежно від властивостей досліджуваної речовини і титранту характер кривої кондуктометричного титрування може бути різним.

Практичні прийоми титрування, побудови каліброваної кривої і розрахунку результатів аналізу в більшості випадків однакові і будуть розібрані на прикладі визначення барій хлориду BaCl_2 титруванням натрій сульфату Na_2SO_4 . При цьому відбувається така реакція:



По мірі введення в досліджуваній розчин натрій сульфату вміст іонів барію в розчині зменшується; вони взаємодіють з сульфат-іонами і переходять в осад у вигляді барій сульфату. Замість них у розчині з'являється еквівалентна кількість іонів натрію. Рухливість іонів натрію менша, ніж рухливість іонів барію, тому електропровідність розчину спадає. В цьому легко переконатися, якщо виміряти електропровідність розчину після додавання кожної порції розчину натрій сульфату.

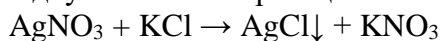
У точці еквівалентності всі іони барію знаходяться у вигляді барій сульфату і електропровідність розчину мінімальна. З додаванням наступної порції натрій сульфату концентрація іонів у розчині збільшується, так як сульфат-іони вже не взаємодіють з іонами барію і залишаються в розчині. Електропровідність розчину починає зростати. Якщо знову додати порцію розчину натрій сульфату, електропровідність збільшиться ще більше. Хід кондуктометричного титрування стане особливо наочним, якщо зобразити його у вигляді графіка (рис.1.2,а). На осі абсцис відкладають об'єм розчину натрій сульфату (в см³), на осі ординат - питому електропровідність розчину.

Ліва частина кривої відповідає тому моменту титрування, коли в розчині ще присутні іони барію; точка перегину кривої являє собою точку еквівалентності, а ділянка кривої після точки еквівалентності відповідає зростанню електропровідності при додаванні надлишку натрій сульфату. Такий вигляд крива кондуктометричного титрування має в тих випадках, коли при титруванні іони з більшою рухливістю витісняються іонами з меншою рухливістю.

Для спрощення розрахунків при побудові кривої кондуктометричного титрування замість питомої електропровідності можна взяти обернену їй величину - опір розчину. При цьому напрямок кривої титрування змінюється: спадна гілка кривої стане зростаючою, а зростаюча - спадною, але положення точки еквівалентності і прийоми її знаходження не зміняться.

Залежно від властивостей досліджуваного розчину і титранту характер кривих кондуктометричного титрування змінюється, але завжди на кривих можна побачити переломи, які відповідають точці еквівалентності.

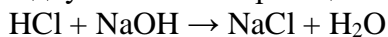
При титруванні розчину аргентум нітрату AgNO_3 розчином калій хлориду KCl відбувається така реакція:



При титруванні іони Ag^+ в розчині заміщаються іонами K^+ . Рухливість іонів K^+ більша, ніж рухливість іонів Ag^+ , тому при додаванні навіть перших порцій калій хлориду електропровідність розчину зростає, але незначно, так як при титруванні об'єм

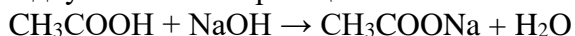
розчину збільшується, що, в свою чергу, сприяє зниженню електропровідності. Тому ліва частина кривої (рис.1. 2,б) представляє собою лінію, дещо нахилену до осі абсцис. У точці еквівалентності всі іони срібла знаходяться у вигляді аргентум хлориду. Введення наступної порції розчину калій хлориду призводить до помітного підвищення електропровідності розчину.

При титруванні розчину хлоридної кислоти HCl розчином натрій гідроксиду NaOH відбувається така реакція:



Сильна кислота в розбавленому розчині повністю дисоційована, і електропровідність розчину визначається насамперед вмістом іонів водню. В процесі титрування більш рухливі іони водню взаємодіють з гідроксид-іонами і утворюють молекули води, які практично не дисоціюють на іони. Замість іонів водню в розчині в еквівалентній кількості з'являються іони натрію, рухливість яких у декілька разів менша. Електропровідність розчину помітно знижується. В точці еквівалентності кислота нейтралізована, а іони водню повністю зв'язані з гідроксид-іонами у воду; в розчині знаходяться тільки Na^+ - і Cl^- -іони, які мають доволі низьку електропровідність. У цей момент електропровідність розчину мінімальна. Перша порція лугу, додана після досягнення точки еквівалентності, призводить до різкого підвищення електропровідності, так як у розчині з'являються гідроксид-іони, які мають високу рухливість (рис.1.2,в). Такий самий характер має крива кондуктометричного титрування й інших сильних кислот розчинами лугів.

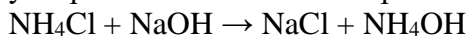
Ацетатна кислота CH_3COOH належить до числа слабких кислот, ступінь дисоціації її дуже мала; в розчині присутня невелика кількість іонів водню та кислотного залишку. При титруванні ацетатної кислоти CH_3COOH розчином натрій гідроксиду NaOH відбувається така реакція:



На початку титрування електропровідність розчину знижується, а потім починає зростати. Це пояснюється тим, що замість ацетатної кислоти утворюється натрій ацетат CH_3COONa , ступінь дисоціації якого приблизно в 60 разів більша, ніж ступінь дисоціації ацетатної кислоти. В міру титрування вміст іонів у розчині зростає і, хоча іони натрію і ацетат-іони менш рухливі, ніж іони водню, електропровідність розчину зростає.

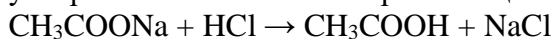
До точки еквівалентності це зростання може бути незначним, але після нейтралізації всієї кислоти додавання першої надлишкової порції лугу викликає помітне підвищення електропровідності (рис.1.2,г). Такий самий характер мають криві кондуктометричного титрування і інших слабких кислот розчинами лугів.

При титруванні розчину амоній хлориду NH_4Cl натрій гідроксидом NaOH утворюється слабкий електроліт - гідроксид амонію NH_4OH :



У ході титрування електропровідність розчину знижується, так як більш рухливі іони зв'язуються в слабо дисоційований гідроксид амонію; в розчині з'являється еквівалентна кількість менш рухливих іонів натрію. В точці еквівалентності іони амонію повністю зв'язані і електропровідність розчину мінімальна. Додавання наступної порції NaOH різко підвищує електропровідність, так як у розчині з'являються гідроксид-іони (рис.1.2,д). Ця крива характерна для кондуктометричного титрування солі слабкої основи і сильної кислоти розчином лугу.

При титруванні розчину натрій ацетату CH_3COONa хлоридною кислотою HCl утворюється слабкий електроліт - ацетатна кислота CH_3COOH :



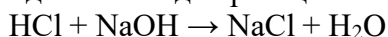
В цьому випадку електропровідність розчину при титруванні дещо зростає, оскільки ацетат-іони зв'язуються в малодисоційовану ацетатну кислоту, а замість них з'являються більш рухливі хлорид-іони. Після досягнення точки еквівалентності

додавання хлоридної кислоти призводить до різкого підвищення електропровідності внаслідок появи в розчині іонів водню.

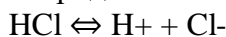
2.2 Титрування сумішей речовин

Аналіз суміші сильних і слабких кислот (або основ) базується на тому, що в присутності сильної кислоти (основи) дисоціація слабкої кислоти (основи) практично не відбувається. Тому на початку титрування робочий розчин витрачається тільки на нейтралізацію сильної кислоти (основи) і тільки після того, як нейтралізація її закінчиться, починається нейтралізація слабкої кислоти (основи). На кривій титрування в цьому випадку є дві точки перегину.

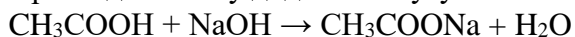
Наприклад, хлоридна кислота - сильна кислота, вона пригнічує дисоціацію ацетатної кислоти (ступінь дисоціації якої взагалі дуже мала). В ході титрування спочатку йде тільки одна реакція:



Електропровідність розчину знижується доти, поки не буде нейтралізована хлоридна кислота, не будуть зв'язані всі іони водню, утворені внаслідок дисоціації:



При подальшому додаванні лугу починається нейтралізація ацетатної кислоти:



На кривій кондуктометричного титрування (рис.1.2,е) з'являються дві точки перегину, які відповідають двом точкам еквівалентності: нейтралізації хлоридної кислоти та нейтралізації ацетатної кислоти. За різницею об'ємів лугу, витрачених на титрування до другого і до першого стрибка, розраховують кількість ацетатної кислоти в розчині.

Лекція 25 Високочастотне титрування.

1. Високочастотне титрування як різновид кондуктометричного аналізу
2. Типи ячеек
3. Схема високочастотної установки.

При кондуктометричному титруванні електроди опускають безпосередньо в досліджуваній розчин. Але осад, які утворюються при титруванні, смолисті речовини, які знаходяться в розчині, забруднюють електроди, що може призвести до помилки в аналізі. Крім того, при вимірюваннях в агресивних середовищах для електродів необхідно підбирати матеріал, стійкий в даному середовищі.

Цих недоліків позбавлений метод високочастотного титрування. При титруванні за цим методом електроди знаходяться зовні електричної комірки, наприклад у вигляді кілець або пластин, які щільно охоплюють склянку для титрування. До електродів приєднано струм високої частоти від спеціального генератора. В найпростішій схемі пристрою для високочастотного титрування комірка з досліджуваним розчином виконує роль конденсатора, включеного у вимірювальний контур. У результаті титрування змінюються електропровідність розчину і ємність конденсатора, а також сила струму, яка протікає через контур.

При кондуктометричному титруванні зміна сили струму пов'язана тільки зі зміною електропровідності розчину. При високочастотному титруванні зміна сили струму відображає зміну і ряду інших фізичних властивостей досліджуваного розчину (наприклад, діелектричної проникності). Сукупність цих змін виражається у зміні так званої добротності контуру, що приводить до зміни струму на сітці електронної лампи, включеної в контур.

Якщо виразити результати титрування графічно, відклавши на осі абсцис об'єм доданого робочого розчину, на осі ординат силу струму, отримана крива, як і крива

кондуктометричного титрування, буде мати максимум або мінімум у точці, яка відповідає точці еквівалентності (рис.1.5).

При високочастотному титруванні замість дорогих платинових електродів можна використовувати електроди з інших металів, оскільки вони не знаходяться в контакті з досліджуванним розчином (рис.1.6).

У методі високочастотного титрування використовують реакції нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окисно-відновні. Незважаючи на широкі можливості, які відкриває цей метод, слід мати на увазі, що йому властивий і основний недолік звичайного кондуктометричного титрування: невисока селективність. Сторонні іони, які знаходяться у розчині, заважають проведенню аналізу. Це особливо позначається при високій концентрації сторонніх іонів - загальна електропровідність розчину виявляється настільки великою, що відносні зміни її при титруванні стають незначними; це ускладнює точне визначення точки еквівалентності.

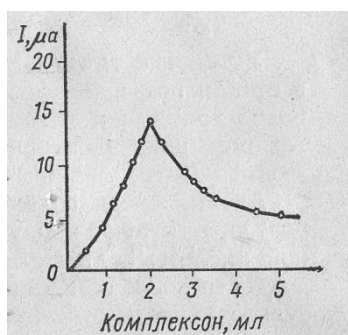


Рисунок 1.5 - Крива високочастотного титрування торій хлориду комплексоном III

У більшості випадків точку еквівалентності знаходять спрямленням кривої титрування - шляхом продовження прямолінійних ділянок кривої до і після точки еквівалентності. Цей прийом аналогічний спрямленню кривої кондуктометричного титрування.

У промислових і дослідницьких лабораторіях для високочастотного титрування використовують титратор ТВ-6Л1.

В основі електричної схеми високочастотного титратора ТВ-6Л1(рис.1.7) використовується чотириплечий місток, на який подається напруга високої частоти від генератора, який входить в комплект пристрою. Комірка для титрування включена у вимірювальне плече містка. Порушення рівноваги містка, що виникає в процесі титрування, відзначається чутливим індикатором нуля. Для перевірки настройки пристрою в комплект входить спеціальний блок перевірки. Він являє собою електричний еквівалент комірки для титрування і вмикається у вимірювальне плече містка. За допомогою блока перевірки можна прокалібрувати шкалу індикаторного пристрою в обернених омах.

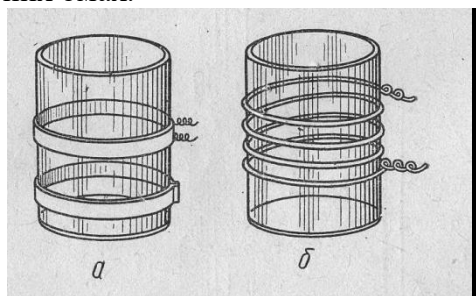


Рисунок 1.6 – Типи комірок для високочастотних титрувань: а) ємнісна; б) індуктивна

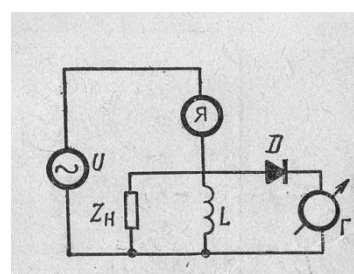


Рисунок 1.7 – Схема високочастотної установки: U- генератор струму; Я-комірка; Z_H –опір навантаження;

Лекція 26 Апаратура кондуктометричного методу

1. Принципова схема реохордного містка
2. Сучасні кондуктометри

Кондуктометричний аналіз проводять за допомогою кондуктометрів - пристроїв, які вимірюють опір розчинів. Для вимірювання електропровідності розчинів застосовують схему містка Кольрауша (додаток 2). При підключенні до точок А та В джерела електричного живлення в кожній з гілок містка виникає електричний струм. Сила струму залежить від опору кожної гілки. У верхній гілці знаходяться опір відомого значення (плече порівняння) R та посуд з досліджуванним розчином (електролітична комірка) R_x. Нижня гілка - реохорд з плаваючим контактом. До середньої точки верхньої гілки С підключена діагональ містка; другий кінець діагоналі приєднаний до плаваючого контакту реохорда D. Щоб виміряти опір R_x, необхідно, переміщуючи движок по реохорду, досягнути такого розподілу струму у верхній і нижній гілках, при якому по діагоналі містка струм практично не буде протікати. Нуль-гальванометр E, включений в діагональ, покаже відсутність струму. В цей момент (його називають моментом компенсації) відношення між опорами окремих частин містка R_a та R_b акі:

$$\frac{R_x \cdot R}{R_a \cdot R_b}$$

звідки

$$R_x = R \frac{R_a}{R_b}$$

Таким чином, для вимірювання опору розчину R_x достатньо знати відношення опорів ділянок AD та DB, тобто R_a та R_b.

Якщо реохорд виготовлено з дроту, переріз якого однаковий на всій ділянці дроту, то опір кожної ділянки пропорційний довжині цієї ділянки і замість відношення опорів AD:DB в формулу для визначення R_x можна підставити відношення довжини ділянок AD:DB.

У найпростіших кондуктометричних схемах реохорд являє собою прямий дріт, прикріплений до дерев'яної лінійки з поділками (в сантиметрах), по якій виконують розрахунки. У більш досконалих пристроях на шкалі реохорда нанесено відношення R_a:R_b (їх називають відношенням плеч реохорда), які підставляються в розрахункову формулу.

Міст Кольрауша працює в мережі змінного струму. Постійний струм викликав би електроліз розчиненої речовини, так як електрична комірка почала б працювати як посуд для електролізу.

Посуд для вимірювання електропровідності - електролітична комірка - представляє собою скляний посуд з платиновими електродами. Електроди міцно закріплені в стінках або в кришці посудини для того, щоб відстань між ними не змінювалась. Залежно від електропровідності досліджуваного розчину вибирають комірку з більшою або меншою відстанню між електродами, з більшою або меншою поверхнею електродів. Відношення площі електрода до відстані між електродами - важлива характеристика комірки, яка називається постійною електролітичної комірки.

За допомогою містка Кольрауша вимірюють не електропровідність розчину, а обернену їй величину - опір. Для багатьох аналітичних задач достатньо визначити опір розчину.

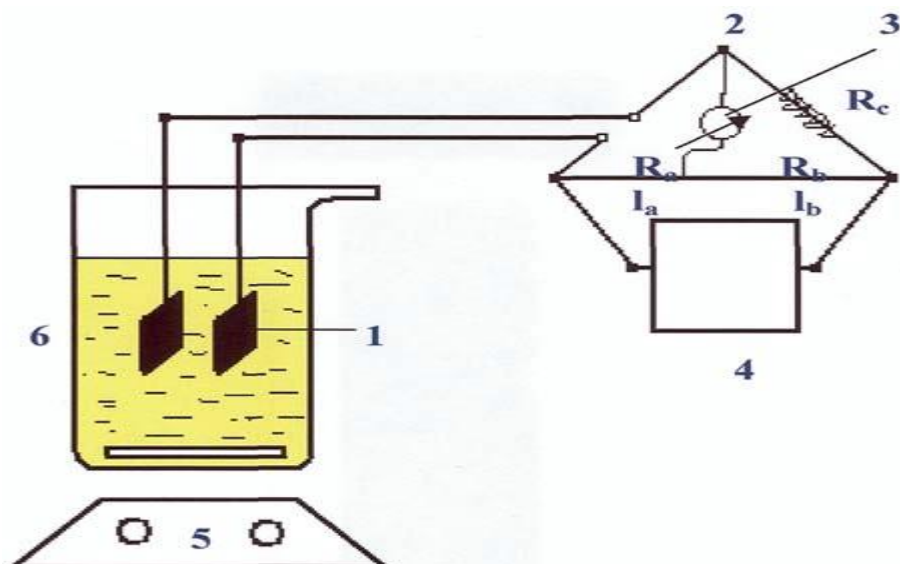


Рисунок 1.8 –Принципова схема містка Кольрауша

1 - електроди; 2 - місток; 3 - індикатор нуля; 4 - джерело живлення;

5 - мішалка; 6 - електрохімічна комірка

2 Сучасні кондуктометри



Кондуктометр EC-1382



EC-1385 Кондуктометр, солемір

Кондуктометр EC-1382

Область застосування

- кондуктометрія - вимір питомої електропровідності води
- вимірювання загальної жорсткості водопровідної води, води в колодязях, свердловинах, акваріумах і басейнах

Принцип дії кондуктометра KL-1382 заснований на прямій залежності електропровідності води (сили струму в постійному електричному полі, створюваному електродами приладу) від кількості розчинених у воді сполук.

Особливості:

Дозволяє вимірювати питому електропровідність

Дозволяє вимірювати загальну твердість води

ЕС-1385 Кондуктометр, солемір

Область застосування

- вимірювання рівня вмісту солей у водопровідній воді, свердловинах, колодязях, акваріумах і басейнах
- оцінка загальної жорсткості (ммоль/дм³) у водопровідній воді, свердловинах, колодязях, акваріумах і басейнах
- вимір електропровідності води
- перевірка ефективності роботи побутових очисних систем, що працюють за принципом зворотнього осмосу (RO)
- перевірка ефективності роботи побутових фільтрів (Бар'єр, Бриз)

Принцип дії ЕС-1385 заснований на прямій залежності електропровідності води (сили струму в постійному електричному полі, створюваному електродами приладу) від кількості розчинених у воді сполук.

Особливості:

Дозволяє вимірювати електропровідність, загальну твердість, загальну мінералізацію (кількість розчинених солей у воді) і температуру води.



Кондуктометр, солемер, термометр COM100

Extech EC400

Кондуктометр, солемер, термометр COM100

Область застосування

- вимірювання рівня вмісту солей у водопровідній воді, свердловинах, колодязях, акваріумах і басейнах
- вимірювання загальної жорсткості (ммоль/дм³) у водопровідній воді, свердловинах, колодязях, акваріумах і басейнах
- вимір електропровідності води
- вимір температури води
- перевірка ефективності роботи побутових очисних систем, що працюють за принципом зворотного осмосу (RO)
- перевірка ефективності роботи побутових фільтрів (Бар'єр, Бриз)

Принцип дії COM-100 заснований на прямої залежності електропровідності води (сили струму в постійному електричному полі, створюваному електродами приладу) від кількості розчинених у воді сполук.

Прилад має 3 заводських профілі (NaCl 342ppm, KCl, 442 ppm) для вимірів електропровідності й мінералізації, а так само може бути відкалібрований на інше середовище.

Особливості:

Дозволяє вимірювати електропровідність (ЕС), загальну твердість, загальну мінералізацію (кількість розчинених солей у воді) і температуру води

Extech EC400

Прилад ExStik® для виміру провідності, загального вмісту розчинених речовин.

Використовувані одиниці виміру: мксм/див, мсм/див (S-Сименс), промілле, ppt (число частин на тисячу), мг/л, г/л.



ЕкоЮніТ
ІНСТРУМЕНТИ РОЗКРИТОГО АБО



ЕкоЮніТ
ІНСТРУМЕНТИ РОЗКРИТОГО АБО

Extech EC410
умовах

Прилад для виміру провідності/температури в тяжких

Extech EC410

Комплект для виміру провідності ExStik

Вимірювальний прилад з автоматичним настроюванням діапазонів надає 3 діапазони для вимірів провідності, загального вмісту розчиненої твердої речовини й солоності в зразках від водопровідних до стічних вод, а також будь-яких водних розчинів

Використовувані одиниці виміру: мксм/див, мсм/див (S-Сименс), промілле, ppt (число частин на трильйон), мг/л, г/л.

Прилад для виміру провідності/температури у важких умовах

Технічні характеристики:

Великий 36 мм ЖК дисплей

3 діапазони вимірів зі ступенем дозволу від 0.1 мксм і точністю $\pm (3\%+1$ цифра)

Подвійний дисплей для відображення показань провідності й температури

Діапазони провідності включають величини 200 мкс, 2 мс і 20 мс

Вимір температури від 0 до 60°C

Селективний коефіцієнт компенсації температури, у діапазоні від 0 до 60°C регульований від 0 до 5% на °3

Час відбору проби 0.8 секунд



Кондуктометр EC-1382B
DDS-17



Лабораторний кондуктометр

Кондуктометр EC-1382B - прилад для виміру електропровідності води

Область застосування

- вимір питомої електропровідності в акваріумах, басейнах, у системах підготовки води й т.д.

Кондуктометр KL-1382B призначений для виміру рівня питомої електропровідності. Прилад оснащений виносним електродом і спеціально розроблений для виміру електропровідності води в акваріумі.

Лабораторний кондуктометр DDS-17 із широким діапазоном вимірів



EC500 Професійний мультиметр - 2 в 1 - кондуктометр і рН- метр

Специфікації рН-метру:

- Діапазон виміру рН: 0.00-14.00
- Погрішність: +/- 0.02р +/- 1цифра
- Функція АТС: від 0 до 90С
- Погрішність ІЗ: -5 до 50С/+/-1С, від 50 до 90С/ +/-3С

Специфікації кондуктометра і солеміру:

- Діапазон кондуктометра: 0 до 199.9 мксм/см, 200 до 1999 мксм/см
- Діапазон солеміру: 0 до 99.9 ppm, 100 до 999 ppm, 1.00 до 9.99 ppt
- Погрішність +/- 2% повної шкали
- Функція АТС: 0 до 90С
- Пам'ять для зберігання результатів вимірів (25 осередків)
- Живлення: 4 Li-Ion батареї CR2032
- Цифрове калібрування по 3 точкам (для рН і для кондуктометра)
- Функція автовідключення (10 хв бездіяльності)
- Умови навколишнього середовища: від -5 до 50С
- Розміри: 36x173x41мм, вага: 110г

Тема 2.2. Потенціометричний метод аналізу.

Лекція 27 Теоретичні основи потенціометричного методу.

1. Сутність методу, класифікація.
2. Електродний потенціал як аналітичний сигнал, його різновиди

1 Сутність методу, класифікація

Сутність потенціометричного методу аналізу полягає у вимірюванні потенціалу електрода, поміщеного в досліджуваний розчин. Потенціометричний аналіз був розроблений ще наприкінці ІХ ст., після того, як В. Г. Нернст вивів рівняння, яке пов'язує величину потенціалу металічного електрода з концентрацією іонів цього ж металу у розчині:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{(me)}, \quad (2.1)$$

де E_x - потенціал металічного електрода за даної концентрації іонів металу у розчині; E_0 - потенціал цього ж електрода у розчині з концентрацією іонів, рівній одиниці (1моль/дм³) - стандартний потенціал; $C(me^{n+})$ - концентрація іонів металу; R - газова стала (8,313 Дж); T - абсолютна температура; F - число Фарадея (96500 К); n - заряд іона металу.

Якщо підставити в рівняння (2.1) відповідні значення R і T ($t = 25^\circ\text{C}$) і врахувати коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десяткових (2,3026), то рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{(me)} \quad (2.2)$$

Часто вимірювання проводять у розчинах, що містять іони одного і того самого металу в різних ступенях окиснення. У цих випадках застосовують інертний металічний електрод, частіше платиновий, потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм іонів:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ок.]}{[відн.]} \quad (2.3)$$

2 Електродний потенціал як аналітичний сигнал, його різновиди

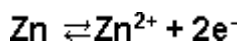
Розглянемо випадок, коли метал знаходиться в рівновазі з розчином своєї солі. Якщо металічну пластинку занурити в воду, деяка кількість металу з поверхні пластинки перетвориться на розчин. Цей процес проходить під впливом молекул води, котрі сприяють до відриву іонів металу від поверхні пластинки. Іони металу переходять в

розчин, і поверхня металічної пластинки заряджається від'ємно за рахунок електронів, які знаходяться на поверхні пластинки.

Здатність іонів переходити в розчин залежить від природи металу, яка у різноманітних металів неоднакова. Якщо металічна пластинка занурена не в воду, а в розчин, який містить сіль цього металу, то й разом з переходом іонів в розчин відбувається і зворотний процес - іони металу з розчину переходять на пластинку. Між цими процесами швидко встановлюється рівновага. Якщо мідна пластинка занурена в розчин купрум (II) сульфату, то рівновагу в цьому випадку записують наступним чином:



Аналогічно для цинкової пластинки можна записати таке рівняння:



Ця рівновага динамічна. На межі металу і розчину неперервно відбувається обмін іонів, причому кількість іонів, котрі переходять в одиницю часу із металу в розчин, та з розчину в метал, однакова.

Якщо з металу в розчин перейшли іони металу, то на поверхні металу утвориться надлишок електронів і металічна пластинка заряджається від'ємно. Від'ємні заряди на поверхні металу притягують додатно заряджені іони металу (катіони), які знаходяться в розчині. Катіони групуються на поверхні пластинки, утворюючи шар додатно заряджених частинок на самій поверхні металу. Таким чином, на межі між металом і розчином утворюється подвійний електричний шар, який можна порівняти з електричним конденсатором (одна обкладка - заряджена поверхня металу, інша - шар іонів на поверхні металу). Цей подвійний шар обумовлює виникнення так званого потенціалу електрода. Величина й знак цього потенціалу залежить від направлення та інтенсивності обміну іонів між пластиною (електродом) і розчином. Так як властивості пластинки з даного металу, наприклад цинку, в основному постійні, то потенціал в значній мірі залежить від властивості розчину, в тому числі від вмісту в ньому іонів, які приймають участь в обміні. Таким чином, значення електродного потенціалу зв'язане з концентрацією розчину, в якому знаходиться електрод.

Складність визначення електродних потенціалів пов'язана з тим, що виміряти абсолютне значення потенціалу окремо взятого електрода неможливо. Щоб зробити вимірювання, цей електрод з'єднують провідником з іншим електродом і вимірюють різницю між ними. Другий електрод (його називають електродом порівняння) також має потенціал. В якості електрода порівняння використовують водневий електрод, потенціал якого умовно приймають за нуль. Прийоми вибору нульових точок відомі з курсу фізики: наприклад, температура замерзання води умовно прийнята за нуль температури по шкалі Цельсія.

Таким чином, різниця потенціалів двох електродів - металічного і водневого - приймають умовно за потенціал металічного електрода. Ця різниця потенціалів зображує собою електрорушійну силу гальванічного елемента, утвореного двома напівелементами - металічним електродом, зануреним в досліджуваний розчин, та електродом порівняння, зануреним в стандартний розчин.

В подальшому, говорячи про електродний потенціал, ми будемо мати на увазі різницю потенціалів індикаторного електрода і електрода порівняння, тобто електрорушійну силу (ЕРС) електродної пари.

Електродні потенціали, які виникають при зануренні металу в розчин його солі при 25°C, називають *стандартними або нормальними*. В таблиці 2.1 приведені стандартні потенціали деяких металів. В першій графі таблиці приведена реакція, яка відбувається на електроді і призводить до виникнення потенціалу.

Таблиця 2.1-Стандартні потенціали по відношенню до нормального водневого електрода

Реакція, яка проходить на електроді	Нормальний потенціал, В	Реакція, яка проходить на електроді	Нормальний потенціал, В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,924	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,866	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,363	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,663	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,118
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,498

Всі реакції, які проходять на електродах, зображають собою реакції окиснення-відновлення, причому легкість їх проходження залежить від значення потенціалу. Чим більш від'ємний потенціал, тим легше метал віддає електрони, тим легше він окиснюється.

Значення потенціалу обумовлюють важливі хімічні властивості металів та їх іонів. Наприклад, метали, які володіють менш стандартними електродними потенціалами (більш електронегативні метали), є відновниками по відношенню до іонів металів з більшими потенціалами.

Якщо розташувати метали в ряд по зростанню стандартного електродного потенціалу, то вони утворять відомий з курсу неорганічної хімії електрохімічний ряд напруг. Всі метали, більш електронегативні, ніж водень, відновлюють іони водню до молекулярного.

Таким чином, можна зробити два висновки, важливих для практичної роботи:

- значення електродного потенціалу залежить від концентрації в розчині іонів, визначаючих потенціал, і від температури розчину;
- для вимірювання потенціалу необхідно мати систему з двох електродів: робочого (індикаторного) та електрода порівняння.

Однак величини реальних електродних потенціалів, як правило, не співпадають з обчисленими. Це пояснюється тим, що на значення потенціалу впливають не тільки ті іони, котрі визначають потенціал, але й інші іони, присутні в розчині. Тому використовувати значення електродного потенціалу для визначення концентрації речовини в розчині практично неможливо.

В потенціометричному аналізі використовують не абсолютні значення електродних потенціалів, а зміну потенціалів в ході аналізу, наприклад при титруванні. На цьому і базується метод потенціометричного титрування. Отже, потенціометричне титрування - це титрометричний метод аналізу, але точку еквівалентності визначають не за допомогою кольорових індикаторів, а за характером зміни потенціалу електрода. Безпосередній розрахунок за значенням електродного потенціалу застосовується для визначення концентрації водневих іонів.

Потенціометричне титрування застосовують головним чином для визначення досить великих кількостей речовини. Порівняно з іншими методами потенціометричне титрування має такі переваги: 1) дає змогу титрувати забарвлені розчини (кольорові індикатори не придатні, як і колориметричний метод); 2) легко визначати кілька речовин у суміші без попереднього їх розділення. На кривій титрування у цьому разі з'являється кілька стрибків потенціалу, за якими знаходять кількість робочого розчину, витраченого на взаємодію з кожним компонентом складного розчину.

Лекція 28 Електроди в потенціометрії

1 Класифікація електродів

2 Приклади електродів, їх влаштування та область застосування.

Для вимірювання електродного потенціалу використовують систему з двох електродів. Один електрод - *індикаторний* - повинен бути чутливим до іонів, які знаходяться в розчині; потенціал, який виникає на ньому, залежить від концентрації цих іонів.

Вимоги до індикаторних електродів можуть бути різними в залежності від того, де вони використовуються - в абсолютній потенціометрії чи в потенціометричному титруванні. В обох випадках індикаторні електроди повинні бути оборотними, тобто їхній потенціал повинен змінюватися із зміною концентрації іонів металу в розчині відповідно до рівняння Нернста. Індикаторні електроди повинні бути хімічно стійкими по відношенню до речовин, які містяться у розчині. У методах кислотно-основного титрування необхідно виміряти концентрацію гідроген-іонів розчину. В аналітичній практиці використовують різноманітні індикаторні електроди в залежності від складу аналізуючого розчину - найчастіше водневі, хінгідронні та скляні.

Водневий електрод - це платинова пластинка, вкрита електролітичною губчастою платиною, яка насичена воднем. Під час занурення такого електрода у розчин з певною концентрацією гідроген-іонів між воднем, адсорбованим губчастою платиною, і іонами Гідрогену у розчині встановлюється рівновага, а потенціал електрода визначається рівнянням:

$$E_x = E_0 + 0,058 \lg[H^+],$$

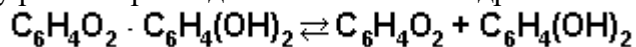
де E_0 - потенціал нормального водневого електрода.

Нормальним, або стандартним, водневим електродом називається водневий електрод, у якому платиновий провідник насичений воднем під тиском 101 кПа, занурений у розчин з концентрацією іонів Гідрогену 1 моль/л за температури 25°C.

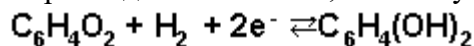
Нормальний потенціал водневого електрода прийнято вважати рівним нулю, тому $E_x = 0,058 \lg [H^+]$. Звідси $pH = E_x/0,058$.

Водневим електродом можна вимірювати концентрацію іонів Гідрогену у широких межах: у кислих і лужних розчинах. Але водневий електрод має істотні недоліки в роботі: треба мати джерело водню, який необхідно старанно очищати, підтримувати його тиск, не можна використовувати у розчинах, що містять сильні окисники або відновники.

Хінгідронний електрод - це скляна посудина з платиновим електродом, зануреним у насичений розчин хінгідрону. Хінгідрон - малорозчинна молекулярна сполука хінону, яка у розчині розпадається на хінон і гідрохінон:



При вмиканні хінгідронного електрода в коло з будь-яким електродом порівняння, наприклад каломельним, на ньому відбувається реакція:



Потенціал такого електрода визначається рівнянням:

$$E_{xг.} = E_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

У розчині гідрохінону концентрації хінону і гідрохінону однакові, ось чому

$$E_{xг.} = E_0 + \frac{0,058}{2} \lg[H^+]^2 = E_0 + 0,058 \lg[H^+] \quad \text{звідки}$$

$$pH = \frac{E_0 - E_{xг.}}{0,058}$$

Таким чином, вимірюючи потенціал хінгідронного електрода, можна легко обчислити рН або концентрацію іонів Гідрогену розчину. Величина нормального хінгідронного електрода E_0 дорівнює 0,704 В.

В останні роки почали широко використовувати *скляний* електрод, що являє собою кульку з дуже тонкого спеціального скла, в яку наливають електропровідний розчин. У цей розчин занурюють срібну дротину, на поверхні якої наносять аргентум хлорид. Теорія скляного електрода дуже складна, тому обмежимося лише окремими даними. Електродна акція в ньому полягає в обміні іонами Гідрогену між рідкою фазою (рН якої вимірюється) і склом.

Потенціал скляного електрода перебуває у певній залежності від концентрації іонів Гідрогену, що дає змогу використовувати його для вимірювання рН.

Промисловість випускає велику кількість приладів для вимірювання потенціалів електродів компенсаційним методом. Це високоомні потенціометри постійного струму ППТВ, Р-307 та інші, лампові потенціометри ЛП-5, ЛП-58, ЛПУ-01, до яких додається інструкція щодо використання. Під час користування потенціометром ЛП-58 спеціальним перемикачем можна включити прилад для вимірювання різниці потенціалів в мілівольтах або в одиницях рН. Потенціометр (рН-метр) ЛПУ-1 використовується головним чином для вимірювання рН розчинів із скляним електродом.

Інший електрод - *електрод порівняння* - повинен бути нечутливим до іонів, які знаходяться в розчині; його потенціал постійний і не залежить від складу розчину.

Водневий електрод не вигідний для виконання технічних вимірювань, тому в якості електрода порівняння використовують інший електрод, що забезпечує достатньо постійний та відтворюваний потенціал, - найчастіше каломельний. Він являє собою систему металічна ртуть - розчин каломелі в розчині калій хлориду. Якщо використовують насичений розчин калій хлориду, електрод називають насиченим каломельним. В найбільш розповсюдженій зараз конструкції електрода ртуть і пасту каломелі розташовують у вузьку скляну трубку, закривають знизу пористою перегородкою. Трубка впаяна в скляний посуд, у який наливають насичений розчин калій хлориду. Такий електрод розташовують в аналізованій розчин разом з індикаторним електродом. Для виконання електричного контакту каломельного електрода з аналізуючим розчином в нижній частині електрода є шліф з нещільно закріпленою скляною пробкою.

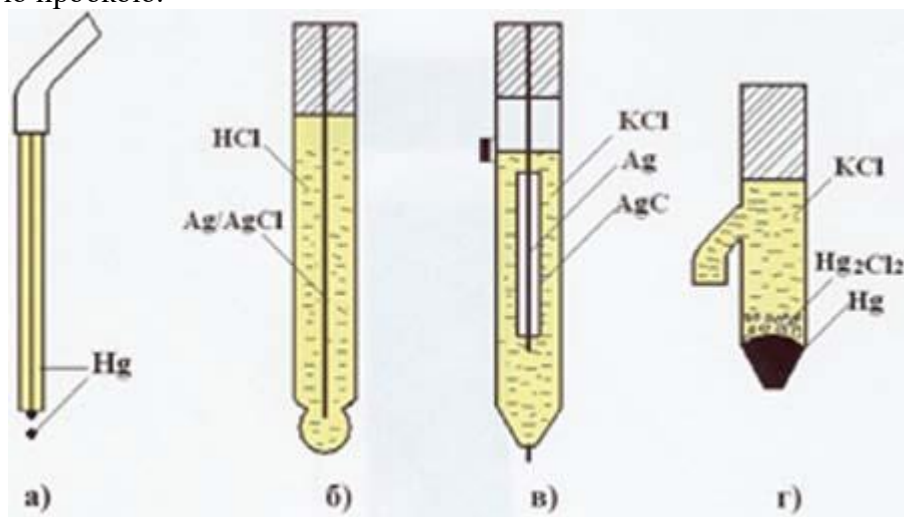


Рисунок 2. 1 - Електроди для електрохімічних вимірювань:

а - ртутний крапельний електрод;

б - скляний електрод;

в - хлорсрібний електрод;

г - каломельний електрод

Лекція 29 Основні прийоми іонометричного аналізу

1. Метод градуювального графіку
2. Метод концентраційного елемента
3. Метод добавок

В усіх прийомах прямої потенціометрії використовується залежність потенціалу індикаторного (як правило іоноселективного) електроду від активності або концентрації визначуваної речовини. Активність визначуваного іону може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg a_m = (E_{\text{інд}} - E_{\text{інд}}^0) nF / 2.303RT,$$

де $E_{\text{інд}}$ – експериментально визначений потенціал індикаторного електроду.

Величину $E_{\text{інд}}$ знаходять по ЕРС досліджуваного елемента:

$$E_{\text{інд}} = E_{\text{пор}} - E + E_d,$$

де E – ЕРС елемента; $E_{\text{пор}}$ – потенціал електроду порівняння; E_d – дифузійний потенціал.

Активності іонів і інших розчинених часток використовуються в розрахунку рівноваг, стандартних електродних потенціалів і т.д., але результати аналітичного визначення, як правило, повинні показувати концентрацію речовини. Прямий розрахунок концентрації по активності іона не завжди можна зробити з необхідною точністю, тому що іонна сила аналізованого розчину, від якої залежать коефіцієнти активності, звичайно невідома. Введення в аналізований розчин так званих фонових або підтримуючих електролітів забезпечує постійне значення іонної сили й коефіцієнтів активності. У практиці використовується кілька прийомів іонометрії.

1 Метод градуювального графіка. При постійній і однаковій в обох напівелементах іонній силі й незмінному складі коефіцієнти активності іонів будуть однакові, а дифузійний потенціал мінімальним. Графік у координатах $E - \lg C_m$ повинен бути лінійним. Для побудови градуювального графіка вимірюють ЕРС елемента при декількох концентраціях визначуваного іона й постійній іонній силі. Потім визначають ЕРС, поміщаючи індикаторний електрод в аналізований розчин, і по величині ЕРС і градуювальному графіку знаходять концентрацію іона в аналізованому розчині. Перед визначенням ЕРС в аналізованому розчині прагнуть створити такий же сольовий фон й іонну силу, які були в стандартних розчинах, використаних для побудови градуювального графіку. Для цього в аналізований розчин вводять певний об'єм концентрованого розчину фонового електроліту. Успішно застосовується метод градуювального графіку при аналізі слабо мінералізованих розчинів, оскільки в таких пробах можна легко створити задане значення іонної сили. Практично використовується цей метод, наприклад, при визначенні фторид-іона в питній воді за допомогою фторселективного електроду.

2 Метод концентраційного елемента. Ідея методу полягає в тому, що складають концентраційний елемент із двома однаковими індикаторними електродами й поміщають один з них у розчин з відомою концентрацією визначуваного іона, а інший – в аналізований розчин. Якщо склад і іонна сила обох розчинів приблизно однакові за рахунок того самого фонового електроліту, то

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ст}}}{c_x}.$$

При $E=0$, очевидно, $C_{\text{ст}} = C_x$, так як при цьому $\ln C_{\text{ст}}/C_x = 0$. Виконати умову $E = 0$ можна розведенням стандартного розчину розчином фонового електроліту або додаванням більш концентрованого стандартного розчину.

Замість експериментального вирівнювання концентрацій можна додати кілька порцій розріджувача або стандартного розчину у відомому надлишку й після кожного додавання виміряти ЕРС. У такий спосіб можна одержати значення ЕРС до й після $E = 0$. За цим даними будують криву лінійного титрування в координатах $E - \lg C_{\text{ст}}$ і знаходять точку її перетинання з віссю абсцис, що і відповідає рівності $C_{\text{ст}} = C_x$, тому що в цій точці $E = 0$.

Таким методом визначають фторид-іон, іон срібла й інші, для яких сконструйовані іоноселективні електроди.

3 Метод добавок. Для застосування цього методу необхідно досить точно знати електродну функцію стосовно визначуваного іона. Звичайно її знаходять заздалегідь по стандартним розчинам. При здійсненні методу добавок спочатку вимірюють ЕРС ланцюгу з аналізованим розчином (Ех), потім додають до нього певний об'єм стандартного розчину й знову вимірюють ЕРС.

Концентрацію визначуваного іона розраховують за формулою:

$$C_x = \Delta C / 10^{\Delta E/k-1},$$

де ΔC - приріст концентрації визначуваного іона за рахунок внесення стандартного розчину,

k – коефіцієнт RT/nF .

Метод добавок автоматично враховує вплив третіх компонентів і дозволяє знаходити концентрацію дуже розведених розчинів.

Лекція 30,31 Потенціометричне титрування

1 Сутність методу. Вимоги до реакцій

2 Фіксування точки еквівалентності

3 Види титрування

3.1 Методи нейтралізації

3.2 Методи осадження і комплексоутворення

3.3 Методи окиснення -відновлення

1 Сутність методу. Вимоги до реакцій

Цей вид потенціометричного аналізу широко використовується в лабораторній практиці. Він заключається в тому, що точку еквівалентності при титруванні вимірюють за різкими змінами різниці потенціалів пари електродів, занурених в аналізований розчин.

Як показано вище, потенціал індикаторного електрода залежить від концентрації тих іонів, які визначають потенціал. Якщо при титруванні в результаті реакції осадження, нейтралізації, окиснення-відновлення концентрація цих іонів зменшується, то зміниться і потенціал. Найбільша зміна потенціалу відбудеться в момент повного зв'язування іонів, які визначають потенціал, тобто в точці еквівалентності. Таким чином, електрохімічний потенціал слугує в даному випадку індикатором в процесі титрування.

Найчастіше в методі потенціометричному титруванні використовуються наступні реакції повного аналізу: осадження, окиснення-відновлення, нейтралізації.

Реакції, які використовуються при потенціометричному титруванні, повинні бути практично необоротними, проходити з великою швидкістю і тільки в одному напрямі, а в точці еквівалентності повинна відбуватись зміна потенціалу індикаторного електрода (стрибок потенціалу).

2 Фіксування точки еквівалентності

Спосіб потенціометричного титрування багато в чому нагадує способи роботи при класичному об'ємному аналізі. Різниця заключається в тому, що в аналізований розчин занурюють електродну пару і після додавання кожної порції титранта вимірюють електродний потенціал. При цьому необхідно інтенсивно перемішувати, оскільки концентрація іонів в шарі розчину, який знаходиться в електродах, і концентрація іонів у всьому розчині повинні бути однаковими. При титруванні склад розчину змінюється, і у відповідності з новим складом розчину встановлюється новий урівноважений електродний потенціал. Це відбувається швидко, але не миттєво, і після додавання кожної порції робочого розчину потрібно витримати його впродовж деякого часу, помішуючи, після чого почати вимірювання електродного потенціалу.

Результати титрування вносять до таблиці і після будують криву потенціометричного титрування. На осі абсцис відкладають об'єм робочого розчину, який

додається (в мілілітрах), на осі ординат - електродний потенціал (в мілівольтах). В точці еквівалентності плавний характер кривої змінюється. В залежності від значення стрибка потенціалу на кривій з'являється нерівність (при невеликому стрибку), або ступінь. Відрізок осі абсцис від нуля до точки, який означає стрибок потенціалу, відповідає об'єму робочого розчину, який витрачений на титрування до точки еквівалентності. Для звичайних технічних аналізів точність цього графічного прийому цілком достатня.

На рис.2.2 представлені криві для різних випадків потенціометричного титрування.

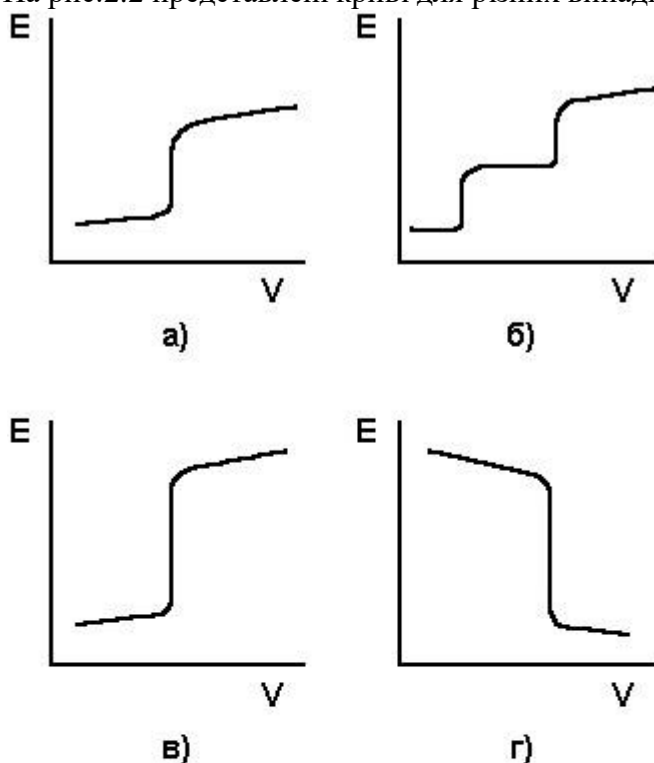


Рисунок 2.2-Криві потенціометричного титрування

- а - розчину натрій хлориду розчином аргентуму нітрату;
- б - суміш натрій хлориду та йодиду розчином аргентум нітрату;
- в - розчину солі ферум (II) розчином калій перманганатом;
- г - розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду (V - об'єм доданого робочого розчину;
- Е - потенціал)

Для більш складних аналізів будують диференціальну криву потенціометричного титрування. На осі абсцис відкладають об'єм робочого розчину (в мілілітрах), на осі ординат - різницю потенціалу, відповідно 1 мл доданого титранту.

На початку титрування, навіть при додаванні великої порції робочого розчину потенціал несуттєво змінюється. По мірі наближення до точки еквівалентності кожна порція робочого розчину викликає все більшу різницю потенціалу. Максимальна зміна потенціалу відбувається в точці еквівалентності. Якщо по осі ординат відкладати відношення $\Delta E/\Delta V$ (де ΔV - об'єм чергової порції титранта; ΔE - зміна потенціалу, викликана додаванням цієї порції титранта), то максимум цієї кривої буде відповідати точці еквівалентності. Диференціальна крива потенціометричного титрування показана на

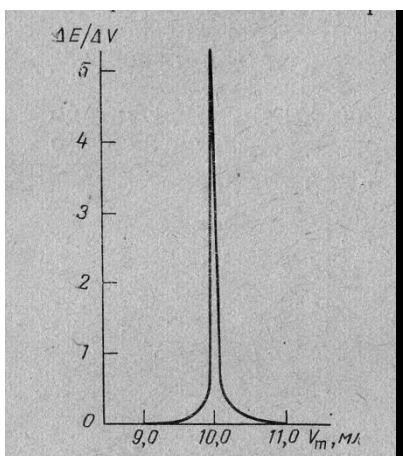


Рисунок 2.3–Диференціальна крива потенціометричного титрування

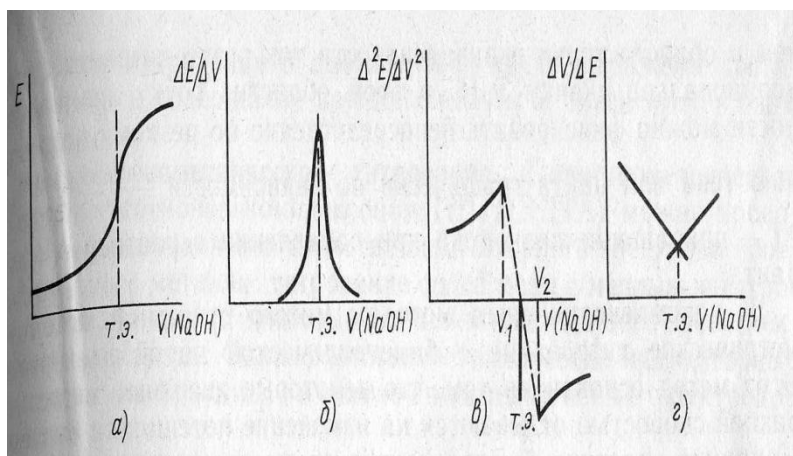


Рисунок 2.4- Різновиди кривих потенціометричного титрування: а) звичайна; б) диференціальна; в) за другою похідною; г) крива Грана.

Крива потенціометричного титрування необхідна для визначення точки еквівалентності та використання робочого розчину. У більшості технічних аналізів, де в точці еквівалентності потенціал різко змінюється, витрати робочого розчину можна визначити, не будуючи графіка. Розрахунки ведуть по звичайній формулі об'ємного аналізу:

$$C_x = C_{p.p.} \cdot V_{p.p.} / V_x,$$

де C_x - концентрація аналізованого розчину, моль-екв/дм³; V_x , $V_{p.p.}$ - об'єми, відповідно, аналізованого та робочого розчину, використаного на титрування до точки еквівалентності, см³; $C_{p.p.}$ - концентрація робочого розчину, моль-екв/дм³.

Потенціометричне титрування взагалі потребує більших затрат часу, ніж звичайне титрування з кольоровим індикатором. Тому потенціометричний метод використовують тільки в тих випадках, коли неможливо виконати аналіз звичайними способами об'ємного аналізу.

3 Види титрування

3.1 Методи нейтралізації

Для визначення моменту нейтралізації методом потенціометричного титрування в якості індикаторного електрода зазвичай використовують скляний електрод. Потенціал цього електрода залежить від вмісту в розчині іонів водню. Електродом порівняння є насичений каломельний.

По мірі титрування, наприклад при додаванні основи до розчину кислоти, концентрація водневих іонів зменшується. Відповідно змінюється і потенціал скляного електрода. Крива потенціометричного титрування при реакції нейтралізації показана на рис. 2.2, г. Стрибок потенціалу залежить від концентрації аналізованого розчину. Чим вища концентрація кислоти або основи, тим більший стрибок потенціалу в точці еквівалентності. Особливо різкі стрибки потенціалу спостерігаються при титруванні розчинів сильних кислот і основ.

Взагалі існують різні форми кривих для побудови графіків: інтегральна, у вигляді першої та другої похідної, які зображені на рис.2.4. На підставі експериментальних даних методом чисельної інтерполяції (розрахувавши величини $\Delta E/\Delta V$ або $\Delta^2 E/\Delta V^2$) можна знайти об'єм робочого розчину, затраченого на досягнення кінцевої точки. У всіх цих випадках вважають, що крива титрування симетрична відносно точки еквівалентності, оскільки за кінцеву точку приймають точку максимального нахилу кривої. Якщо стрибок титрування великий, то похибка при виконанні дослідів невелика.

Криві титрування за допомогою водневого показника рН

При проведенні титрування необхідно визначити можливість титрування даної речовини даним титрантом і підібрати індикатор, який дозволяє визначити точку еквівалентності. Для контрольного аналізу кривих титрування побудованих за допомогою потенціометричного титрування будують криві титрування, які виражають залежність зміни рН-середовища від об'єму доданого титранту.

Для характеристики кислотності розчинів існує поняття водневого показника рН. Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації водневих іонів, взятий з протилежним знаком.

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

Для розбавлених розчинів, коли концентрація $C \rightarrow 0$, коефіцієнт активності $f \rightarrow 1$ і, відповідно, активність $a \rightarrow C$, тому замість активності іонів водню можна використовувати їх концентрації:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Поняття "водневий показник" було введено датським хіміком С. Сьоренсенем в 1909 р.: буква "р" - початкова буква датського слова *potenz* - математична степінь", буква "Н" - символ водню.

Отже, реакцію розчинів залежно від концентрації іонів водню характеризують такими значеннями рН за температури 298 К:

- Кисле середовище $pH < 7$
- Нейтральне середовище $pH = 7$
- Лужне середовище $pH > 7$

Для чистої води, в якій $[H^+] = 10^{-7}$ моль/дм³, маємо $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. У кислому розчині з концентрацією іонів водню $[H^+] = 1$ моль/ дм³ маємо $pH = -\lg 1 = 0$. У лужному розчині з концентрацією гідроксид-іонів $[OH^-] = 1$ моль/ дм³ концентрація іонів водню становить 10^{-14} , $pH = 14$.

Чітких меж нижніх і верхніх значень рН не існує. Однак, якщо припустити, що межею розбавленого розчину електроліту є концентрація 1 моль/ дм³ і $a_{H^+} \approx [H^+]$, то можна дійти таких висновків:

- у розчині сильної одноосновної кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃) молярною концентрацією 1 моль/ дм³ і a_{H^+} близька до 1 моль/ дм³. Тому значення рН у таких розчинах наближається до 0;

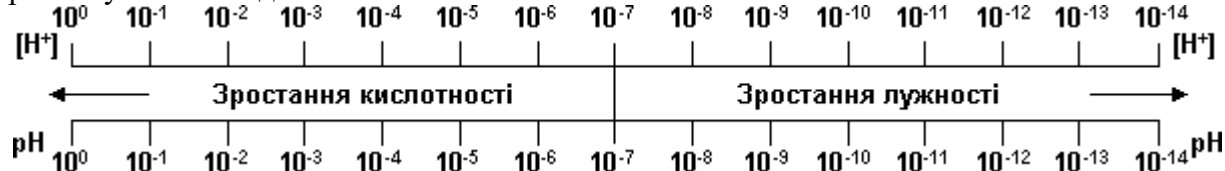
- у розчині сильної основи концентрацією 1 моль/ дм³ концентрація іонів OH⁻ також наближається до 1 моль/ дм³. Тоді $[H^+]$ дорівнюватиме

$$[H^+] \approx K_w/[OH^-] = 10^{-14}/1 = 10^{-14} \text{ моль/ дм}^3,$$

а значення рН

$$pH = -\lg a_{[H^+]} \approx -\lg 10^{-14}.$$

Співвідношення між концентраціями іонів водню, значеннями рН та реакцією розчину можна подати такою схемою:



Для вимірювання рН середовища даного розчину необхідно використовувати рН-метр, який дає найбільш чітке визначення рН розчинів з точністю $\pm 0,02$ рН.

На практиці часто виникає потреба мати розчин з певним та сталим значенням водневого показника рН, на який би мало впливали будь-які зміни в системі. Це дуже суттєво для точного налагодження рН-метра. Цього досягають за допомогою буферних розчинів.

Буферними називають розчини з достатньо стійкою концентрацією водневих іонів, а отже, з певним значенням рН, що майже не залежить від розбавлення і лише слабо змінюється

в разі додавання до розчину невеликих об'ємів сильних кислот чи лугів. Такі властивості мають розчини, які містять слабку кислоту та її сіль або слабку основу та її сіль.

Концентрація недисоційованих молекул кислоти стає такою, що практично дорівнює загальній (вихідній) концентрації кислоти, а концентрація іонів цієї кислоти - загальній (вихідній) концентрації солі. Отже:

$$[H^+] = \frac{K_{\text{дис}} [\text{Кислота}]}{[\text{Сіль}]}$$

Додавання невеликої кількості сильної кислоти або лугу також мало впливає на рН. Це пояснюють тим, що в разі додавання сильної кислоти утворені нею іони H^+ зв'язуються з іонами солі з утворенням недисоційованих молекул слабкаї кислоти. У разі додавання невеликої кількості лугу іони OH^- зв'язуються кислотою з утворенням іонів солі.

Здатність буферних розчинів підтримувати сталі значення рН у разі додавання кислоти або лугу характеризують буферною ємністю.

Буферна ємність визначається кількістю кислоти або лугу, яку слід додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб знизити або підвищити його рН на одиницю. Буферна ємність тим більша, чим вищі концентрації її компонентів.

Титрування кислот

При титруванні кислот необхідно розмежовувати два випадки:

титрування розчину сильної кислоти розчином сильної основи;

титрування розчину слабкаї кислоти розчином сильної основи.

В першому випадку зміна концентрації іонів водню відбувається винятково за рахунок реакції



При титруванні сильної кислоти сильною основою точку еквівалентності вимірюють за допомогою точки перегину кривої.

При титруванні слабкаїх кислот стрибок потенціалу в точці еквівалентності виражений менш різко, ніж в першому випадку, що іноді ускладнює точне вимірювання точки перегину, тобто і кінцевого моменту титрування.

При нейтралізації слабкаї кислоти сильною основою в точці еквівалентності розчин буде не нейтральним, а основним, внаслідок гідролізу утвореної солі.

Титрування суміші кислот

При титруванні розчину сильної і слабкаї кислоти вдається потенціометрично встановити вміст кожної з кислот окремо, не роблячи попереднього їх відокремлення. При титруванні розчину сильної і слабкаї кислоти спочатку відбуватиметься нейтралізація першої. При потенціометричному титруванні таких кислот отримують два стрибки потенціалу індикаторного електрода, а тому і дві точки перегину на кривій титрування.

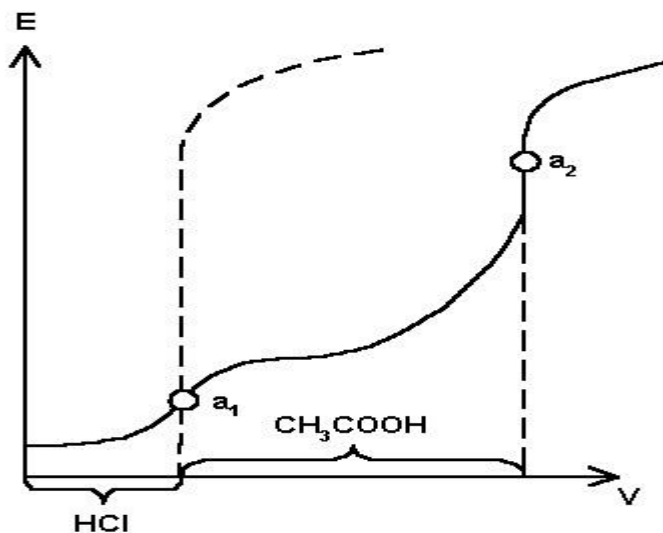


Рисунок 2.5- Крива потенціометричного титрування суміші хлороводневої та ацетатної кислот розчином натрій гідроксиду

На рис.2.5 наведено криву титрування розчину хлороводневої та ацетатної кислот розчином натрій гідроксиду. Точка a₁ і a₂ на кривій є точками перегину. Пунктирна лінія показує зміну потенціалу в точці еквівалентності.

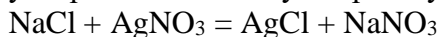
В деяких випадках при титруванні багатоосновних кислот сильною основою на кривій титрування отримуємо також декілька точок перегину, наявність яких пояснюється тим, що багатоосновні кислоти фактично дисоціюють в декілька стадій, причому продукти дисоціації ведуть себе подібно розчину рівних кількостей кислот.

При титруванні багатоосновних кислот появи декількох точок перегину можна чекати тоді, коли відношення між константами дисоціації окремих стадій дисоціації будуть 10⁴.

3.2 Методи осадження і комплексоутворення

В якості прикладу можна привести потенціометричне титрування хлорид-іонів аргентум нітратом. Індикаторним електродом в даному випадку є срібний електрод, який являє собою пластинку з листового срібла або платинову пластинку, електролітично покриту сріблом. Електродом порівняння є насичений каломельний електрод.

Перед початком титрування в розчині знаходяться хлорид-іони й інші іони, присутність яких не обумовлює виникнення електродного потенціалу. В ході титрування в розчині утворюються молекули аргентум хлориду:



Розчинність аргентум хлориду дуже мала, і AgCl випадає в осад. В розчині залишається невелика кількість іонів срібла.

Концентрацію іонів срібла в розчині вирахувати неважко. Осадження аргентум хлориду починається тільки тоді, коли добуток концентрації іонів срібла і хлорид-іонів в розчині перевищує значення добутку розчинності аргентум хлориду. В ході титрування концентрація хлорид-іонів зменшується і відповідно збільшується концентрація іонів срібла. Але так як розчинність аргентум хлориду дуже мала, то навіть в точці еквівалентності (тобто в момент, коли зв'язані всі хлорид-іони) концентрація іонів срібла в розчині не може перевищувати $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

$$\text{(так як } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}\text{)}$$

Коли всі хлорид-іони опиняться зв'язаними в результаті додавання наступної порції розчину аргентум нітрату, концентрація іонів аргентуму в розчині різко збільшиться. Оскільки іонами, які визначають потенціал електрода, в даному випадку є іони срібла, в цей момент потенціал різко змінюється, що і вказуватиме на досягнення точки еквівалентності. Відкладаючи на графіку на осі абсцис об'єм доданого розчину аргентум

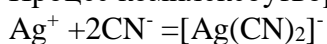
нітрату, а на осі ординат - потенціал, отримаємо криву потенціометричного титрування (рис.2.2,а).

При потенціометричному титруванні за реакціями осадження різкий стрибок потенціалу в точці еквівалентності відбувається в тому випадку, коли в ході титрування утворюється речовина з дуже малою розчинністю. Тоді перша надлишкова крапля титранта призводить до різкої зміни електродного потенціалу. Потенціометричний метод дає можливість кількісно визначити хлориди та йодиди при взаємній їх присутності в розчині. Розчинність аргентум йодиду ($2,8 \cdot 10^{-6}$ г/дм³) значно нижча, ніж розчинність аргентум хлориду ($1,8 \cdot 10^{-3}$ г/дм³). Тому при титруванні розчину, який вміщує, наприклад, суміш натрій йодиду та хлориду, розчином аргентум нітрату спочатку будуть осаджатися йодид-іони. Після осадження всіх йодид-іонів наступна крапля розчину аргентум нітрату призведе до стрибка потенціалу.

Потім почнеться осадження хлорид-іонів і електродний потенціал буде визначатись концентрацією іонів аргентуму. Другий стрибок потенціалу відбудеться в момент осадження хлорид-іонів. За витратою титранта на титрування до першого і до другого стрибка вираховують вміст хлориду і йодиду в аналізуючому розчині. Крива титрування такої суміші представлена на рис.2. 2,б.

Визначення іонів срібла та інших іонів методом потенціометричного титрування можна виконати, переводячи їх в малодисоційовані комплекси. Прикладом такого титрування може служити реакція комплексоутворення срібла з цианід-іоном $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Процес комплексоутворення є обратимим



В точці еквівалентності всі цианід-іони будуть зв'язані в комплекс, за точкою еквівалентності спостерігається утворення малорозчинного осаду $\text{Ag}(\text{CN})_2$. Концентрація іонів срібла в розчині, від якої залежить потенціал індикаторного електроду, визначатиметься розчинністю осаду, що утворився. Потенціал індикаторного електроду практично залишається незмінним доти, доки весь комплекс не перетвориться на осад.

3.3 Методи окиснення - відновлення

В потенціометричному аналізі велике значення мають процеси, в яких беруть участь так звані інертні електроди, наприклад платиновий. Якщо занурити платиновий електрод в розчин, який містить, наприклад, іони дво- і тривалентного заліза, що знаходяться у визначеній рівновазі: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$,

то на електроді виникає потенціал, значення якого залежить від співвідношення концентрацій Fe^{2+} - і Fe^{3+} -іони, знаходять по рівнянню Нернста:

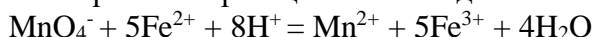
$$E = 0,77 + 0,0581 \lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}),$$

де 0,77 - нормальний окисно-відновний потенціал системи

$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. При зміні відношення ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) зміниться і значення потенціалу. При цьому іони платини в розчин не переходять, а виникнення потенціалу зв'язано з переходом електронів: платиновий електрод приймає електрони від Fe^{2+} -іонів і передає їх Fe^{3+} -іонам. На цьому явищі базується застосування платинового електроду при потенціометричному титруванні розчині залізного купоросу або солі Мора розчином окисника, наприклад калій перманганатом. Реакція проходить в кислому середовищі (наприклад в присутності сульфатної кислоти) згідно з наступним рівнянням:



Іонне рівняння реакції має вигляд



По мірі додавання до розчину залізного купоросу розчину калій перманганату вміст Fe^{2+} зменшується, а вміст Fe^{3+} збільшується. Відповідно зростає і електродний потенціал. В точці еквівалентності все залізо практично знаходиться в формі Fe^{3+} , а весь манган - в формі Mn^{2+} . Додавання до розчину першої краплі надлишку розчину калій перманганату призводить до виникнення нової окисно-відновної системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

При цьому значення електродного потенціалу різко змінюється - відбудеться стрибок потенціалу. Графічне зображення результатів титрування дає характерну криву потенціометричного титрування (рис.2.2,в). Стрибок потенціалу в точці еквівалентності тим більший, чим більша різниця потенціалів окисно-відновних процесів. При титруванні розчину залізного купоросу розчином калій перманганату стрибок потенціалу буде дуже різким, так як нормальний потенціал системи дорівнює Fe^{3+}/Fe^{2+} 0,77 В, а нормальний потенціал системи MnO_4^-/Mn^{2+} - 1,52 В. Стрибок залежить також від початкової концентрації розчину. Чим вища початкова концентрація, тим більший стрибок в точці еквівалентності. Потенціометричне титрування в реакціях окиснення-відновлення з платиновим електродом широко використовується у виробничих та дослідницьких лабораторіях.

Переваги та недоліки методу потенціометричного титрування

До позитивних сторін потенціометричного методу слід віднести:

- можливість робити кількісні вимірювання в забарвлених розчинах і в розчинах, які мають осад;
- можливість встановлювати безпосередньо і кількісно один або декілька з присутніх компонентів розчину;
- можливість успішного використання багатьох реакцій нейтралізації, осадження, комплексоутворення;
- високу чутливість потенціометричного методу, який не поступається, а іноді перевершує чутливість звичайного титрометричного метода.

З недоліків слід вказати на:

- використання порівняно складної апаратури;
- необхідність звертатися до великої кількості розрахунків на бюретці і на вимірювальному пристрої;
- нестійкість в деяких випадках потенціалу індикаторного електрода або ж дуже повільне встановлення його граничного значення.

Лекція 32 Апаратура потенціометричного методу

1 Схема установки для потенціометричних вимірювань

1.1 Джерела струму

1.2 Потенціометричні містки

1.3 Стандартний гальванічний елемент

1.4 Досліджуваний гальванічний елемент

1.5 Електроди, їх вибір

Система з двох електродів, розташованих в аналізованому розчині, являють собою гальванічний елемент, ЕРС котрого дорівнює потенціалу, характеризуючого склад аналізованого розчину

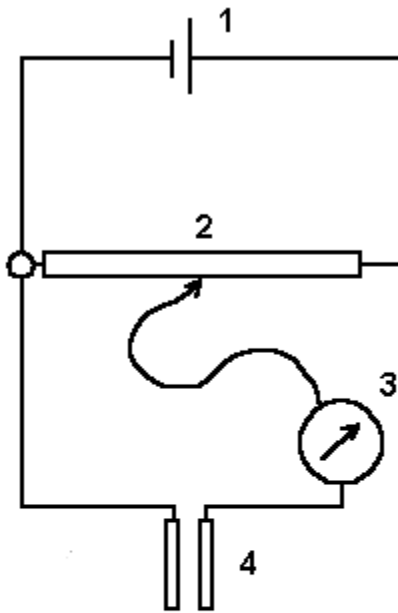


Рисунок 2.6 - Компенсаційна
схема вимірювання:
1 - джерело постійного
струму;
2 - реохорд зі скользячим
контактом;
3 - гальванометр;
4 - електродна пара

Вимірювання електродного потенціалу або різниці потенціалів - непроста задача. Звичайний пристрій, який вимірює напругу, - вольтметр -непридатний до вимірювання електродних потенціалів, так як на цьому пристрої відбувається втрата напруги, що призводить до значних помилок при вимірюванні. Для вимірювання електродного потенціалу частіше всього використовують компенсаційну схему (рис.2.6). Назустріч ЕРС, яка виникає в колі електродів 4, напрямляють через реохорд 2, ЕРС джерела постійного струму 1. За допомогою рухомого контакту змінюють різницю потенціалів до досягнення повної компенсації. В момент компенсації, тобто рівності ЕРС електродів та сухого елемента 1 гальванометр 3 покаже відсутність струму в колі. За положенням бігунця реохорда визначають ЕРС електродної пари, тобто електродний потенціал.

Реохорд може мати різну форму. В сучасних лабораторних рН-метрах, які використовуються для технічного аналізу, використовуються барабанні реохорди з рухомих контактом. Оскільки січна дроту реохорда по всій довжині однакова, то опір її також однаковий по всій довжині і спад напруги на кожній ділянці пропорційний довжині цієї ділянки. Якщо, наприклад, на реохорд від сухого елемента подається напруга 1,3 В, а реохорд розділений по довжині на 130 ділянок, то спад напруги на кожній ділянці дорівнюватиме 10 мВ. Відповідно шкалу реохорда також ділять на 130 ділянок. Якщо при компенсації бігунець реохорда знаходиться на дільниці 20, електродний потенціал дорівнює 200 мВ.

При роботі по компенсаційній схемі в вимірювальних приладах не відбувається втрата струму і виключається можливість помилок, зв'язаних з опором системи або поляризацією.

Конструкція приладу базується на описаній вище компенсаційній схемі вимірювання. В цій схемі гальванометр потрібний для визначення моменту компенсації, тобто моменту, коли в схемі немає струму. Струм, який виникає в електродному колі, дуже малий, і його посилюють за рахунок лампового підсилювача.

Ламповий підсилювач являє собою мостову схему, в якій ввімкнуті електронні лампи. В діагональ моста ввімкнутий нуль-гальванометр. Після ввімкнення підсилювача і підігріву електронних ламп налагоджують підсилювач. Для цього за допомогою спеціального перемінного опору вирівнюють анодні точки обох електронних ламп. Якщо стрілка нуль-гальванометра займає нульове положення, підсилювач налагоджений.

Потенціометрична схема слугує для вимірювання ЕРС електродної пари, попередньо підсиленої ламповим підсилювачем. Для точного виміру ЕРС електродної пари потрібно подавати на вимірюючу схему постійний струм з визначеною напругою. Джерело постійного струму - важлива частина вимірюючої схеми. В лабораторних рН-метрах джерелом постійної напруги звичайно слугує постійний елемент, наприклад батарея З-СЛ-30. Оскільки її ЕРС змінюється з часом, в схему підключають нормальний гальванічний елемент Вестона. Його обрали в якості еталону тому, що володіє постійною ЕРС (1,0183 В при 20°C). Цей елемент підключають в схему таким чином, щоб можна було перевірити по ньому ЕРС сухого елемента. Для цього на реохорд подають ЕРС нормального елемента, підключають йому назустріч ЕРС сухого елемента і за допомогою спеціального перемінного опору зменшують ЕРС, яка подається від сухого елемента, до момента компенсації - відсутність струму в колі. Компенсація означає, що ЕРС, яка поступає від сухого елемента, дорівнює ЕРС нормального елемента, тобто 1,0183 В при 20°C. Описану операцію називають налагодженням вимірюючої схеми за допомогою нормального елемента.

Коли пристрій готовий до вимірювання, до вимірюючої схеми підключають ЕРС електродної пари. При цьому рівновага мостової схеми порушується і стрілка нуль-гальванометра відхиляється. Для компенсації відхилення ЕРС електродів протиставляють ЕРС сухого елемента. Держак реохорда обертають до тих пір, поки стрілка нуль-гальванометра знову не займе нульового положення, тобто поки ЕРС електродної пари не буде компенсована ЕРС на реохорді. За допомогою пристрою відліку реохорда відраховують ЕРС електродної пари.

За допомогою потенціометра в лабораторіях виконують аналізи двох видів: знаходження концентрації іонів Гідрогену в розчині; знаходження концентрацій різних речовин за рахунок потенціометричного титрування.

Джерела струму

В якості джерела струму при потенціометричних вимірюваннях найчастіше застосовують кислотні або лужні акумулятори. Звичайно сила струму в ланцюгу дуже мала, тому добре заряджені акумулятори можуть використовуватися без зарядки довгий час. Замість акумуляторів застосовують також сухі елементи.

Для точних вимірювань потенціалів необхідно час від часу (звичайно 1-2 рази на день) контролювати ЕРС акумулятора за допомогою елемента Вестона.

Потенціометричні місткі

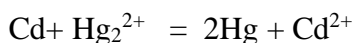
В якості містків звичайно застосовують кругові реохордні місткі або декадні місткі на 4 і більше декад.

1.3 Стандартний гальванічний елемент

В якості стандартного елемента в потенціометрії використовують *нормальний елемент Вестона* (рис.), електрорушійна сила якого має строго сталі значення, що зберігається на протязі багатьох років, і незначний температурний коефіцієнт. Електродами елемента Вестона є ртуть (позитивний полюс) і насичена амальгама кадмію, що містить 12,5% кадмію (негативний полюс), а електролітом – насичений водний розчин по відношенню до $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$ і Hg_2SO_4 . Для забезпечення існування насиченого розчину, в елемент в контакт з електролітом вводять кристали цих сполук. Електрохімічний ланцюг елемента Вестона має вигляд



При його роботі відбувається електрохімічна реакція



Електрорушійна сила елемента Вестона може бути розрахована за формулою

$$E = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t-20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t-20)^2$$

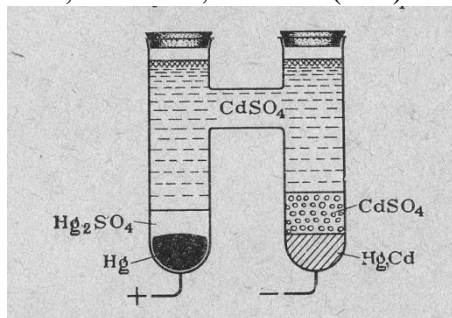


Рисунок 2.7- Нормальний елемент Вестона

1.4 Досліджуваний гальванічний елемент

Досліджуваний гальванічний елемент зазвичай складається з індикаторного електроду та електроду порівняння. Індикаторним називають електрод, потенціал якого залежить від концентрації (активності) визначуваного іону. Потенціал електроду порівняння повинен залишатися сталим незалежно від будь-яких реакцій, що відбуваються в аналізованому розчині. Електрорушійною силою досліджуваного елемента є різниця між потенціалом електроду порівняння ($E_{\text{пор}}$) та потенціалом індикаторного електроду ($E_{\text{інд}}$):

$$E = E_{\text{пор}} - E_{\text{інд}} + E_{\text{д}}$$

де $E_{\text{д}}$ - дифузійний потенціал, або потенціал рідинного сполучення.

1.5 Електроди, їх вибір

Індикаторні електроди

Потенціал індикаторного електроду зв'язаний рівнянням Нернста з концентрацією (активністю) визначуваного іону. Індикаторний електрод повинен задовольняти ряду вимог:

- необхідно, щоб його потенціал був відтворюваним і установлювався доволі швидко;
- інколи, коли, наприклад, досліджується потенціал металевого електроду в розчин його солі та при дослідженні деяких інших систем, індикаторний електрод повинен бути обратимим;
- електрод повинен бути хімічно стійким, щоб не реагувати з іншими компонентами аналізованого розчину.

В потенціометрії в якості індикаторних застосовують металеві та мембранні електроди (таблиці 2.2 і 2.3)

Металеві електроди першого роду уявляють собою металеву пластинку або проволочку, занурену в розчин добре розчинної солі цього металу. Електроди із срібла, ртуті, кадмію та деяких інших металів обратимі і дають відтворювані результати. Однак для багатьох металів таких, як хром, кобальт та інші, це не характерно і електроди з цих металів в якості індикаторних не використовуються, тому що не дають достатньо відтворюваних результатів. У багатьох електродів відтворюваність значно поліпшується, якщо використовувати не просто метал, а його амальгаму. Це **амальгамні електроди**. Особливе місце серед індикаторних електродів займають редокс – електроди, які використовуються для вимірювання окисно-відновного потенціалу системи. В якості редокс-електродів використовують благородні метали: платину, золото, іридій або графіт. Потенціал таких електродів залежить від співвідношення концентрацій (активностей) окисленої і відновленої форм редокс-пари.

Електроди другого роду складаються з металу, покритого шаром малорозчинної сполуки цього металу і зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим же аніоном. До них належать хлорсрібний, каломельний, сульфатнортутний та інші електроди. До цієї групи електродів

відносяться і метал-оксидні електроди, що уявляють собою метал, покритий шаром малорозчинного оксиду цього ж металу. Наприклад, сурм'яний електрод Sb_2O_3 / Sb , який використовують для вимірювання концентрації іонів водню в кислих та лужних розчинах, а також при аналізі розчинів, що містять електролітні яди (сульфіди, ціаніди), які впливають на роботу водневого та хінгидронного електродів. Електроди другого роду зазвичай використовують як електроди порівняння.

В роботі мембранних електродів використовується не електрохімічна реакція з переносом електронів, а різниця потенціалів, що виникає на межі розділу фаз, та рівновага обміну іонів між мембраною та розчином. В звичайних конструкціях мембранних електродів мембрана розділяє досліджуваний розчин та допоміжний внутрішній розчин. Найбільш широко застосованим електродом цього типу є скляний електрод. Відомі також фторидний, сульфідний та багато інших мембранних електродів.

Таблиця 2.2 – Індикаторні електроди в потенціометрії

Індикаторні електроди в потенціометрії				
Назва електродів	Тип, за механізмом виникнення потенціалу	Реакція в розчині	Функціональна залежність	Приклади, примітки
Платиновий - Pt^0 Золотий - Au^0 Срібний - Ag^0	електронний електронний електронно-іонний	окисл.-відн. осадження	$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окисл]}{[відн]}$ $E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$	$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\Gamma + Ag^+ \rightarrow Ag\downarrow$
Ртутний - Hg^0 або амальгований	електронно-іонний	Осадження	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$	$2Br^- + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2Br_2\downarrow$
Водневий $Pt^0, H^+, H_2\uparrow$	електронний	нейтралізації	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Якщо $[H^+] = 1M$ - електрод порівняння. $E^0 = 0,0 V$
Хінгидронний Pt^0 , хінон, гідрохінон	електронний	-, визн. pH	$E_{x/,-x} = E_{y/,-x}^0 + 0,058 \lg [H^+]$	$E_{x/,-x}^0 = 0,7175 V (CBE)$
Метал-оксидний Me/MeO	електронно-іонний	визн. pH	$E_{Me^2+/Me^0} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Механізм виникнення потенціалу: $MeO + 2H^+ = Me^{2+} + H_2O$
Скляний	іонний або мембранний	визн. pH	$E_{скл.} = L' - \frac{RT}{F} pH$	$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg K_{mem} \cdot [H^+]$ Провідність за рахунок руху іонів H^+ всередині мембрани
Іоноселективні електроди		для різних типів реакцій залежно від складу		На багато іонів (F^-, K^+, Ag^+, Ca^{2+} та ін.) є свої індивідуальні іоноселективні електроди (табл. 5)

Електроди порівняння

Електроди порівняння повинні мати стійкий в часі відтворюваний потенціал, який не змінюється при проходженні невеликого струму. Найчастіше в якості електродів порівняння застосовують електроди другого роду: хлорсрібний і каломельний.

Хлорсрібний електрод уявляє собою срібну проволочку або пластинку, покриту шаром $AgCl$ і занурену в розчин KCl : $Ag / AgCl / NaCl$

Потенціал хлорсрібного електроду визначається активністю іону хлора в розчині. Зазвичай використовують насичений розчин калій хлорид. Потенціал електроду другого роду взагалі залежить від активності аніону малорозчинної сполуки, що входить до складу електроду.

Каломельний електрод складається з металічної ртуті, каломелі та розчину калій хлорид: $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$. Його потенціал також залежить від активності хлорид-іонів.

Потенціали хлорсрібного, каломельного та ряду інших електродів порівняння вивчені при різних концентраційних і температурних умовах і їх величини по відношенню до стандартного водневого електроду добре відомі.

Таблиця 2.3 – Типи іоноселективних електродів

Типи іоноселективних електродів та їх застосування			
Визначаючий іон або речовина	Склад скла або інтервал визначення концентрації, рС	Іони, що заважають	Примітки
Електроди з катіонселективного скла			
H ⁺	0-8,*	Не заваж. окисл. і відновлен. електрод в 300 разів більш чутливий до іонів K ⁺ , ніж Na ⁺	* Склад скла скляного електрода 22% Na ₂ O або Li ₂ O, 6% CaO або BaO, 72% SiO ₂
Li ⁺	15% Li ₂ O, 25% Al ₂ O ₃ , 60% SiO ₂		
K ⁺	27% Na ₂ O, 5% Al ₂ O ₃ , 68% SiO ₂		
Електроди з рідинними мембранами			
Ca ²⁺	0-5	*K _{Zn} =3,2; K _{Mg} =0,014; K _{Fe} =0,8;	*K - коефіцієнт селективності оптим. рН 3-10
Cl ⁻	1-5	K _{Br} =1,6; K _J =17; K _{NO₃} =4,2	
NO ₃ ⁻	1-5	K _{Cl} =0,004; K _J =20; K _{ClO₄} =1000;	
Ca ²⁺ +Mg ²⁺	0-8	K _{Zn} =3,5; K _{Fe} =3,5; K _{Na} =0,015	рН 5-8
Електроди з твердими осадочними мембранами			
F ⁻	0-6		монокристал LaF ₃
Br ⁻	0-6	[S ²⁻]=10 ⁻⁷ моль/л	рН 2-12
J ⁻	0-7	[S ²⁻]=10 ⁻⁷ моль/л	рН 3-12
S ²⁻	0.7	[Hg ²⁺]=10 ⁻⁷ моль/л	рН 13-14
Газочутливі електроди			
	Рівновага у внутрішньому розчині	Електрод чутливий до	Для SO ₂ * I. рівновага SO _{2(води)} = SO _{2(газ)} розчин мембрана SO _{2(газ)} = SO _{2(газ)} мембрана внутр. розчин II. SO _{2(води)} +2 H ₂ O= = HSO ₃ ⁻ +H ⁺ III. SO _{2(води)} + 2 H ₂ O= =HSO ₃ ⁻ +H ₃ O ⁺
NH ₃	NH ₃ +H ₂ O=NH ₄ ⁺ +OH ⁻	H ⁺	
SO ₂	SO ₂ +H ₂ O=H ⁺ +HSO ₃ ⁻ *	H ⁺	
CO ₂	CO ₂ +H ₂ O=H ⁺ +HCO ₃ ⁻	H ⁺	
HCN			
NO ₂	2HCN+Ag ⁺ =Ag(CN) ₂ ⁻ +2H ⁺	Ag ⁺	
	2NO ₂ +H ₂ O=NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ +2H ⁺	H ⁺	

Загальна характеристика та практичне застосування потенціометричного методу

Велике практичне значення мають потенціометричні методи визначення рН розчинів із скляним та іншими електродами, а також прямі потенціометричні визначення концентрації (активності) іонів за допомогою іоноселективних електродів (іонометрія). Іоноселективні електроди на іони Cu²⁺, Ag²⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, F⁻, S²⁻, NO₃⁻ та інші з успіхом застосовують в аналізі різних технологічних розчинів, об'єктів навколишнього середовища і т. д. Потенціометричні датчики на основі іоноселективних електродів дозволяють слідкувати за ходом технологічного процесу.

В багатьох галузях знаходить практичне застосування кальцієвий іоноселективний електрод. Крім традиційного аналізу води, різних розчинів і т.д. велике практичне значення кальцієвий електрод має в медико-біологічних дослідженнях, клінічній медицині і т.д., оскільки концентрація (активність) іонів кальцію впливає на численні процеси життєдіяльності та фізіологічні процеси (нервова діяльність, функція ферментів і т.д.). Існує мембранний іоноселективний електрод, який дозволяє визначати твердість води, тому що він має приблизно однакову чутливість на обо іони (кальцій і магній).

Другою важливою галуззю застосування потенціометричних методів є потенціометричне титрування кислот, основ та інших речовин, де також ефективно використовуються іоноселективні електроди. Потенціометричні методи вдало застосовують в аналізі каламутних і забарвлених розчинів та в аналізі розчинів на основі змішаних і неводних розчинників.

Головними перевагами методу є його висока точність, висока чутливість і можливість проводити титрування в більш розведених розчинах, ніж дозволяють візуальні індикаторні методи. Метод дозволяє визначати декілька речовин в одному розчині без попереднього розділення і титрування в каламутних та забарвлених середовищах. Значно розширюється область практичного застосування потенціометричного

титрування при використанні неводних розчинників. Вони дозволяють, наприклад, знайти вміст компонентів, які в водному розчині окремо не титруються, провести аналіз речовин, які не розчиняються або розкладаються у воді і т.д. Перевагою методу є також можливість автоматизувати процес титрування. Промисловість випускає декілька автотитраторів, що використовують потенціометричні датчики.

До недоліків потенціометричного титрування можна віднести не завжди швидке встановлення потенціалу і необхідність в багатьох випадках робити при титруванні велике число відліків.

Тема 2.3. Електроаналіз

Лекція 33 Теоретичні основи електроаналізу

1 Сутність явища електролізу

2 Процеси на електродах

3 Перенапряга

1 Сутність явища електролізу

Електроліз — фізико-хімічне явище, що полягає у виділенні на *електродах* складових частин розчинених речовин або інших речовин, які є результатом вторинних реакцій на *електродах*, що виникає при проходженні електричного струму крізь розчин або розплав електроліту

Упорядкований рух іонів у розчинах електролітів відбувається в електричному полі, що створюється електродами — провідниками, з'єднаними з полюсами джерела електричної енергії. *Анодом* називається позитивний електрод, *катодом* — негативний. Позитивні іони — *катіони* — (іони металів, водню, амонію і ін.) — рухаються до катода, негативні іони — *аніони* — іони кислотних залишків і гідроксильної групи — рухаються до анода.

Перший закон Фарадея В 1832 році Фарадей установив, що маса M речовини, що виділилась на електроді, прямо пропорційна кількості струму Q , що пройшов через електроліт:

$$M = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$$

якщо через електроліт пропускається протягом часу t постійний струм із силою струму I . Коефіцієнт пропорційності k називається **електрохімічним еквівалентом речовини**. Він чисельно дорівнює масі речовини, що виділилась при проходженні через електроліт одиничного електричного заряду, і залежить від хімічної природи речовини.

Другий закон Фарадея Електрохімічні еквіваленти різних речовин співвідносяться, як їхні *хімічні еквіваленти*. Хімічним еквівалентом іона називається відношення молярної маси A іона до його валентності z . Тому електрохімічний еквівалент

$$k = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{z}$$

де F — стала Фарадея.

2 Процеси на електродах Не всі речовини будуть підлягати електролізу при пропущенні електричного струму. Існують деякі закономірності й правила.

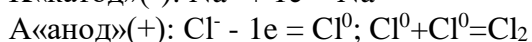
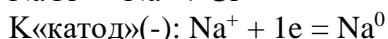
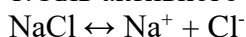
Катіони активних металів	Катіони менш активних металів	Катіони неактивних металів
$\underline{\text{Li}}^+$, $\underline{\text{Cs}}^+$, $\underline{\text{K}}^+$, $\underline{\text{Ca}}^{2+}$, $\underline{\text{Na}}^+$, $\underline{\text{Mg}}^{2+}$, $\underline{\text{Al}}^{3+}$	$\underline{\text{Zn}}^{2+}$, $\underline{\text{Cr}}^{3+}$, $\underline{\text{Fe}}^{2+}$, $\underline{\text{Cd}}^{2+}$, $\underline{\text{Co}}^{2+}$, $\underline{\text{Ni}}^{2+}$, $\underline{\text{Sn}}^{2+}$, $\underline{\text{Pb}}^{2+}$	$\underline{\text{Cu}}^{2+}$, $\underline{\text{Ag}}^+$, $\underline{\text{Hg}}^{2+}$, $\underline{\text{Au}}^{3+}$
Важко розряджаються (тільки з розплавів)	У водяному розчині відновлюються тільки метал і водень	Легко розряджаються й відновлюється тільки метал

Аніони кисневмісних кислот	Гідроксид-іони; Аніони безкисневих кислот
PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-	OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}
Важко розряджаються	Легко розряджаються

Приклади:

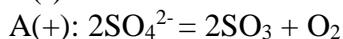
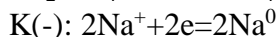
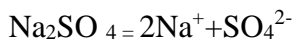
Розплави

1. Сіль активного металу й безкисневої кислоти



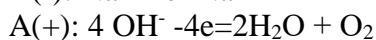
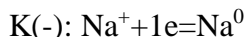
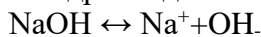
Висновок: $2\text{NaCl} \rightarrow$ (електроліз) $2\text{Na} + \text{Cl}_2$

2. Сіль активного металу й кисневмісної кислоти



$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ (електроліз) $4\text{Na} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$

3. Гідроксид: активний метал і гідроксид-йон



3 Перенапряга

При накладенні на електроди зовнішнього струму рівновага електродних реакцій $[\text{Ox}] + ne \Rightarrow [\text{Red}]$ порушується. На електроді, приєднаному до негативного полюса джерела струму, воно зміститься вправо, а потенціал - до значення, при якому швидкість реакції відновлення окисника буде перевершувати швидкість зворотної реакції на величину зовнішнього струму. На електроді, приєднаному до позитивного полюса джерела струму, будуть відбуватися аналогічні електродні процеси, але протилежно спрямовані. У результаті зсуву потенціалів в електролізері виникає ЕРС, рівна напрузі, прикладеній ззовні, і протилежна по напрямку. Однак, як показує досвід, струм помітної величини починає проходити через електролітичний осередок лише при досягненні напруги на електролізері до певної величини. Залежність сили струму від прикладеної напруги при електролізі показана на графіку (рис.3.1). На кривій видний злам. Продовження прямої ділянки кривій до перетинання з віссю абсцис відтинає на ній відрізок, що дорівнює мінімальній напрузі, необхідній для розкладання електроліту на інертних електродах, при якій відбувається електроліз із помітною швидкістю. Цю мінімальну напругу називають напругою (ЕРС) розкладання електроліту.

Рівноважні потенціали електродних реакцій, що протікають при електролізі, розраховують по формулі Нернста. Для цього в таблиці стандартних електродних потенціалів знаходять значення потенціалів реакцій, підставляють у формулу концентрації речовин, що беруть участь в електродних реакціях і вирішують рівняння з одним невідомим. Різниця знайдених по формулі Нернста рівноважних потенціалів катода й анода дорівнює ЕРС, при якій швидкості прямих і зворотних реакцій на електродах рівні. Отже, при знайденому значенні ЕРС. струм у ланцюзі дорівнює нулю. Електроліз буде протікати лише при напрузі, що перевершує різницю рівноважних потенціалів

електродних реакцій. Тільки за такої умови можливе проходження струму. Наприклад, при електролізі води катод можна розглядати як водневий, а анод як кисневий електроди. ЕРС такої пари електродів при відсутності струму в ланцюзі й $\text{pH}=7$ дорівнює 1,23 в.

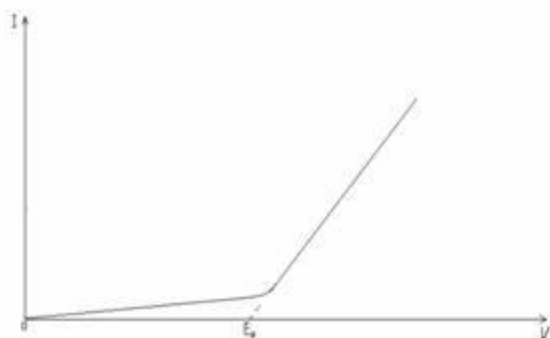


Рисунок 3.1 - Графік залежності сили струму від напруги при електролізі.

При одержанні кисню й водню електролізом розчину сульфатної кислоти на платинових електродах потрібне напруга на 0,5в більша, ніж 1,23 в, а саме не менш 1,7 в. Ця частина напруги необхідна для подолання опору протіканню струму, пов'язаного з *перенапругою* (утрудненням) електрохімічних реакцій, і опору електроліту.

$$U = \varphi_a - \varphi_k + n_a + n_k + \varphi_{p-ny}$$

де U - напруга на електродах ванни;

φ_a , φ_k - потенціали катода й анода, розраховані по формулі Нернста, з урахуванням зміни концентрації речовин при електролізі;

φ_{p-ny} - спадання напруги на опорі розчину;

n_a , n_k - перенапруга анодної й катодної реакцій.

Напруга розкладання електроліту дорівнює різниці між напругою, що подається на ванну, і спаданням напруги на опорі розчину. Воно складається з рівноважних електродних потенціалів і відповідних перенапруг катодної й анодної реакцій:

$$E_p = U - \varphi_{p-ny} = \varphi_a - \varphi_k + n_a + n_k$$

Напруга розкладання залежить як від природи електроліту, так і від природи електродів.

Перенапруга електродних реакцій може бути обчислена по різниці між напругою розкладання й ЕРС хімічної поляризації:

$$n_a + n_k = E_p - \varphi_a + \varphi_k$$

При підвищенні температури на 10°C перенапруга зменшується на 2-3 мв. Вона також залежить від природи речовини, з якої виготовлений електрод. Наприклад, при виділенні водню із хлоридної кислоти на платиновому катоді при щільності струму 1 A/cm^2 потрібна напруга всього 0,1 в, у той час як на свинцевому катоді - 1,5 в, а ртутному - 1,4 в.

Перенапруга — поляризація електрода, зумовлена пропусканням крізь нього електричного струму з густиною 1 A/cm^2 ; оцінюється по величині модуля поляризації; розглядається часто як ступінь каталітичної активності металу електрода відносно даного процесу

Теорія Фрумкіна базується на ствердженні, що в процесі електрохімічного виділення водню повільною стадією є розряд гідратованого йону водню

Перенапруга водню — перенапруга водневої реакції: $\text{H}_3\text{O}^+ + e = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Лекція 34 Електрогравіметричний метод аналізу.

1. Сутність електрогравіметричного методу
2. Основні операції методу
3. Установа для електролізу

1 Сутність електрогравіметричного методу

В електрогравіметричному аналізі аналізовану речовину кількісно виділяють із розчину електролізом і по масі металу, що виділився, або його оксиду розраховують вміст визначуваного елемента в пробі.

Електрогравіметричний аналіз можна розглядати як один з видів гравіметричного аналізу, у якому в якості осаджувача виступають електрони. Електролітично одержані осадки металів і оксидів є й формою осадження й гравіметричною формою.

2 Основні операції методу

- Відбір генеральної і середньої проби;
- Взяття наважки на аналітичних терезах;
- Розчинення наважки у підходящому розчиннику;
- Виділення досліджуваного компонента шляхом електролізу на попередньо зваженому електроді (метали відновлюються на катоді, оксиди металів окислюються на аноді);
- Проба на повноту виділення досліджуваного компоненту з розчину;
- Промивання, висушування і зважування робочого електроду з осадом;
- Визначення маси осаду по різниці маси електроду з осадом і маси чистого електроду;
- Визначення масової частки речовини: $W = m_{\text{осаду}} * 100 / m_{\text{наважки}}$, або $W = m_{\text{осаду}} * F * 100 / m_{\text{наважки}}$ – у випадку, коли визначувана і гравіметрична форми не співпадають ($F = M_{\text{визн.ф.}} / M_{\text{грав.ф.}}$ - аналітичний фактор)

3 Установа для електролізу

Схема установки для проведення електролізу показана на рис.3.2. Для одержання постійного струму звичайно використовують випрямляч змінного струму або батарею акумуляторів 1. Рухомий контакт 2 дозволяє регулювати напругу, що вимірюють вольтметром. Сила струму контролюється амперметром. При виділенні металів катод 5 звичайно виготовляють із платинової сітки, анод 4 із платинової спіралі або пластинки. При виділенні оксидів знаки електродів міняються: платинова сітка стає анодом, а спіраль - катодом. Розчин перемішується механічною або магнітною мішалкою 3.

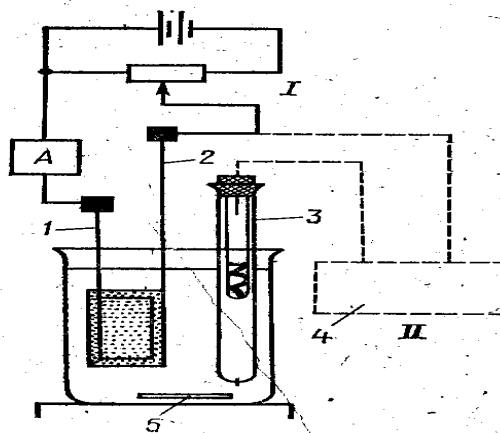
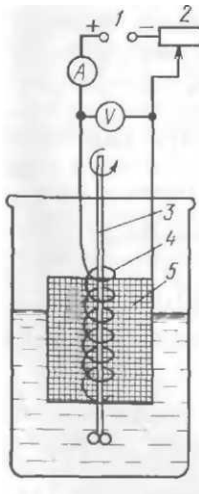


Рисунок 3.2 – Установа для електролізу. Рисунок 3.3 – Установа для електролізу при контрольованому потенціалі

Найважливішими вимогами до форми осадження є її мала розчинність і чистота, тобто відсутність забруднень. Ці вимоги в електрогравіметричному методі виконуються ідеально, тому що більшість металів і зазначених оксидів практично нерозчинні у воді, а при електролітичному виділенні металів або оксидів спів осадження не відбувається або його майже завжди можна попередити шляхом вибору умов електролізу. Отриманий осад металу або оксиду зручний для промивання й зважування.

Лекція 35 Різні види електролізу

- 1 Електроліз при контролі потенціалу
- 2 Електроліз на ртутному катоді
- 3 Внутрішній електроліз

1 Електроліз при контролі потенціалу

Послідовність виділення металів при електролізі залежить від їх електродних потенціалів. Мінімальна різниця в потенціалах виділення, що забезпечує роздільне визначення металів, становить 0,2 для двухзарядних і 0,4 для однозарядних йонів. Враховуючи те, що при електролізі розчинів потенціал виділення металу зсувається в негативну область внаслідок зменшення його концентрації – може початися виділення другого металу із суміші. Для того, щоб потенціал катода залишався сталим, напругу між електродами в електролізері зменшують за допомогою реостата. Значення потенціалу катода при цьому відновлюється. Установка для електролізу при контрольованому потенціалі (рис.3.3) має наступні основні вузли: *I* - первинний контур електролізеру; *II* – контур для вимірювання катодного потенціалу; 1- анод; 2 – катод; 3 – електрод порівняння; 4 – потенціометр; 5 – мішалка.

2 Електроліз на ртутному катоді

Найбільш істотними особливостями електролізу на ртутному катоді (рис.3.4) є більша величина перенапруги водню й утворення амальгам багатьма металами. Перенапруга водню на ртутному катоді перевищує 1 В, тому при електролізі кислих розчинів відбувається виділення багатьох металів, що не виділяються на платиновому або іншому катодах.

При електролізі кислих розчинів на ртутному катоді виділяються бісмут, кобальт, хром, мідь, залізо, молібден, нікель, осмій, свинець, палладій, платина й багато інших, усього більше 20 елементів, але не виділяються алюміній, ванадій, уран, титан і деякі інші. Таким чином, електроліз на ртутному катоді дозволяє відокремити більші кількості заліза, хрому, міді від ванадію, титану й інших, що часто істотно спрощує й прискорює аналіз складних об'єктів - мінералів, руд, концентратів, сплавів і т.д.

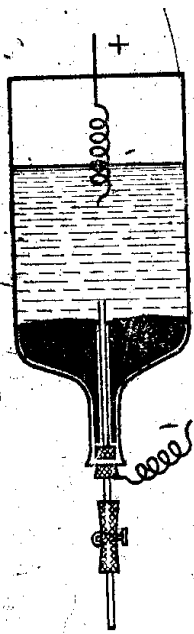


Рисунок 3.4-Комірка для електролізу з ртутним катодом

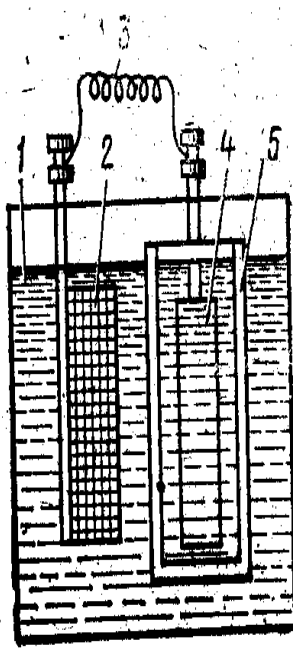


Рисунок 3.5 – Прилад для внутрішнього електролізу з діафрагмою

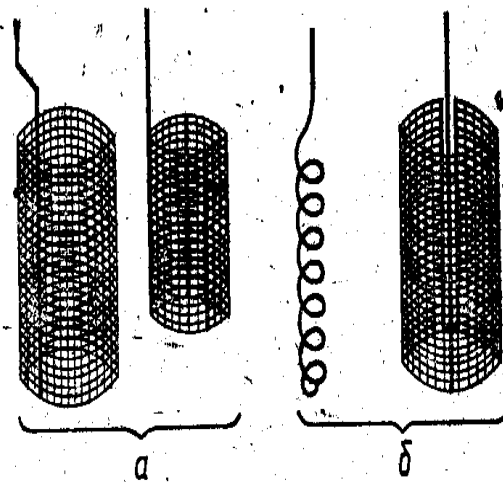


Рисунок 3.6 – Типи електродів:
а) електроди Фішера;
б) електроди Вінклера

3 Внутрішній електроліз

У методі внутрішнього електролізу зовнішнього джерела струму не потрібно. Тут використовується здатність металів з більш позитивним електродним потенціалом виділятися у вільному вигляді з розчинів їхніх солей під дією металів з меншим значенням стандартного потенціалу (менш благородного). Пластинка менш благородного металу, що є анодом, з'єднується із платиновим катодом і, таким чином, виділення аналізованого благородного металу відбувається на платині. При невеликому вмісті визначуваного елемента осадження металу на платиновому катоді відбувається без яких-небудь ускладнень, але при великих концентраціях поряд з осадженням на катоді може відбуватися деяке виділення металу на аноді. Щоб виключити цей процес, анод покривають тонкою плівкою з коллодію або катодний і анодний простір розділяють пористою перетинкою (рис.3.5).

Однією з важливих переваг методу внутрішнього електролізу є можливість проведення тонких хімічних розділень, тому що на платиновому катоді виділяються метали тільки більш «благородні», ніж метал анода.

Якщо, наприклад, як анод використовується свинцева пластинка, то на катоді будуть виділятися тільки ті метали, потенціал яких перевищує потенціал пари Pb^{2+}/Pb , і не будуть виділятися метали з більш негативним потенціалом. Змінюючи анод, можна створювати умови розділення металів із близькими потенціалами. Істотною перевагою методу є також надзвичайна простота апаратурного оформлення, що дозволяє використовувати метод практично в будь-якій лабораторії.

Після виділення з розчину методом електролізу осад можна зважити й по масі осаду розрахувати вміст визначуваного елемента. Якщо маса осаду дуже мала й не може бути зважена з достатньою точністю, його розчиняють і визначають концентрацію речовини в розчині будь-яким підходящим методом. Таким чином, електроліз більших об'ємів розчину дозволяє поряд з розділенням провести концентрування визначуваного елемента, тому що осад, отриманий при електролізі, можна розчинити в невеликому об'ємі розчинника.

Лекція 36 Умови електрогравіметричних вимірювань

1 Вимоги до електродів

2 Вимоги до осадів

3 Виділення газів

4 Виділення оксидів металів

1 Вимоги до електродів

В залежності від процесу, що використовується в аналізі, робочим електродом виступає катод (у випадку електровідновлення досліджуваної речовини) чи анод (у випадку електроокиснення досліджуваної речовини). Як правило, гравіметрично визначають вміст металів, тому робочим електродом виступає катод. В цьому випадку катод повинен бути виготовлений з матеріалу, більш благородного, ніж визначуваний компонент, мати велику площу поверхні і невелику масу. Цим вимогам відповідають сітчасті платинові електроди (рис.3.6). Анод повинен бути виготовленим з чистого матеріалу і мати невеликі розміри, щоб не заважати руху йонів до катоду; маса анода, в такому випадку не має значення. Аноди виготовляють з благородних (як правило, платини) і неблагородних металів (розчинні електроди: цинкові, нікелеві і т.п)

2 Вимоги до осадів

Характер осадів, що виділяються, має велике значення в електролізі. Метал на катоді може виділятися у вигляді дрібно- або крупнокристалічного, порошковидного або губчатого осаду. Характер осадів, що виділяються, залежить від ряду факторів, серед яких основним є густина струму.

Крупнокристалічні осади утворюються в деяких випадках при дуже малих густинах струму. При цьому утворюються стовпчасті осади, які погано тримаються на електроді, при промиванні і висушуванні легко відпадають, спотворюючи результати вимірювань.

Порошковидні або губчаті осади утворюються при великих густинах струму, коли разом з металом на катоді виділяється і водень. Такі осади, як і стовпчасті, дуже погано тримаються на катоді, тому є незручними для аналізу.

Найбільш зручні для аналізу дрібнокристалічні осади утворюються при використанні відповідних розчинів і дотриманні відповідних режимів – густини струму, температури і перемішування розчину. Дрібнокристалічні осади дуже міцно тримаються на електродах; електрод, покритий дрібнокристалічним осадом можна легко промити і висушити. Особливо міцні і однорідні осади отримують при електролізі комплексних солей.

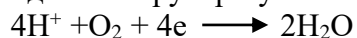
Для отримання міцних електролітичних осадів необхідно вести електроліз:

- при потенціалах вищих за потенціал виділення водню на даному металі;
- при середніх густинах струму (0,001 - 0,01 А/см²);
- в умовах повільного виділення металу (наприклад, з комплексних солей)

3 Виділення газів

В деяких випадках необхідне введення спеціальних речовин, що запобігають негараздам, які виникають внаслідок виділення газів. Для попередження виділення кисню або хлору на аноді в розчин вводять різні відновники, застосовують винну кислоту, формальдегід і т.п.

Для попередження виділення водню на катоді застосовують різні окисники. При цьому електроліз можна вести з сильно кислих розчинів, тому що йони водню видаляються з прикатодного шару в результаті реакції з окисником, наприклад

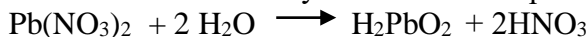


В якості окисника найчастіше використовують амоній персульфат.

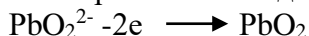
4 Виділення оксидів металів

В деяких випадках на катоді виділяється не метал, а оксид металу. Наприклад, при електролізі розчину CuSO_4 на катоді може виділитися малорозчинний оксид купрум (I) Cu_2O .

Деякі метали можуть осаджуватися не лише на катоді, а і на аноді. В цьому випадку осади складаються з малорозчинних вищих оксидів. Випадок, що найбільш часто зустрічається – осадження свинцю на аноді з азотнокислого розчину у вигляді PbO_2 . Виділення на аноді можна пояснити наступним чином. В розчині внаслідок процесу гідроліза



Утворюються йони PbO_2^{2-} , що пересуваються при електролізі до аноду. На аноді свинець (II) втрачає два електрона і переходить в Pb (IV). При цьому аніон PbO_2^{2-} перетворюється в нейтральний оксид Pb (IV):



Аналогічно свинцю реагують манган і вісмут, але визначення їх таким способом не має практичного значення.

Лекція 37 Кулонометричний метод аналізу.

- 1 Сутність методу, класифікація.
- 2 Кулонометрія при контролі потенціалу
- 3 Кулонометрія при сталій силі струму
- 4 Умови застосування методу

1 Сутність методу, класифікація.

Принцип і теоретичні основи кулонометрії були відомі давно, однак в 1938 р. цьому методу достатньої уваги не приділялося. З 40-х років кулонометрія починає широко застосовуватися в аналітичній хімії й для рішення різних фізико-хімічних завдань.

У кулонометричних методах визначають кількість електрики, що витрачається в ході електрохімічної реакції.

Розрізняють два основних види кулонометричних визначень: пряму кулонометрію й кулонометричне титрування. У методах прямої кулонометрії аналізована речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню в кулонометричній ячейці. У методі кулонометричного титрування визначавана речовина реагує з титрантом, що утворюється в кулонометричній ячейці при електролізі спеціально підібраного розчину.

2 Кулонометрія при постійному контрольованому потенціалі

Потенціостатичні або кулонометричні методи при постійному контрольованому потенціалі широко застосовуються в прямій кулонометрії. Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії наведена на рис. 3.7.

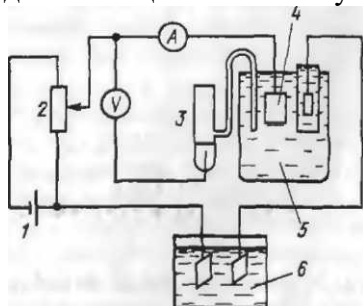


Рисунок 3.7 - Схема установки для потенціостатичної кулонометрії

Напруга з акумуляторної батареї 1 через дільник напруги 2 подається на робочий електрод 4 кулонометричної ячейки 5. Потенціал електрода вимірюється мілівольтметром або потенціометром, сила струму — амперметром. Кількість витраченої електрики вимірюється кулонометром 6. В сучасних установках як джерело

стабілізованої напруги звичайно використовують спеціальні електронні прилади — потенціостати, які підтримують заданий потенціал з точністю приблизно ± 10 мВ в інтервалі від $-2,5$ до $2,5$ В. Потенціал робочого електрода встановлюють за допомогою поляризаційної кривої ($I - U$) в області, де досягається граничний струм.

Робочим електродом кулонометричної ячейки звичайно служить платинова пластинка або ртуть, хоча іноді використовують також золоті, срібні або графітові електроди. Допоміжний електрод виготовляється з тих же матеріалів. Електродні простори робочого й допоміжного електродів розділені. Контакт між ними здійснюється через пористу перетинку. Як електрод порівняння 3 (мал. 2) звичайно вибирають каломельний або хлорсрібний. Кількість електрики, витрачена на протікання електрохімічної реакції, може бути виміряна за допомогою інтеграторів струму або кулонометрів, а також визначена розрахунковим методом.

Принцип дії кулонометри в базується на тому, що через послідовно ввімкнений прилад у ланцюзі протікає такий же струм, який проходить через аналізований розчин, і, отже, за деякий проміжок часу через аналізований розчин і через прилад пройде та сама кількість електрики. У послідовно ввімкненому кулонометрі з 100%-вим виходом відбувається добре відома електрохімічна реакція, і вимірювання кількості електрики зводиться, таким чином, до визначення кількості речовини, отриманої в результаті цього процесу.

3 Кулонометрія при постійній контрольованій силі струму (кулонометричне титрування)

У методі кулонометричного титрування використовують установки з постійною силою струму. Враховуючи те, що титрант генерується в кількості, точно еквівалентній вмісту аналізованої речовини, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранта, можна розрахувати вміст визначуваної речовини. Блок-схема установки для кулонометричного титрування наведена на рис. 3.8. Пульти-перемикач 4 живиться струмом стабілізованої напруги від акумуляторної батареї / через опір 2 і амперметр 3. Сталість сили струму в генераторному ланцюзі 7 контролюється потенціометром 6 по зниженню напруги на стандартному опорі. Пуск секундоміра 5 і включення генераторного ланцюга 7 здійснюється через пульт одночасно (8 і 8' - генераторні електроди). Кінець реакції фіксується за допомогою індикаторних електродів 9 і вимірювального потенціометра 10. Титрант генерується в результаті електролізу на електроді 8 (робочий генераторний електрод). Другим електродом схеми генерації є так званий допоміжний електрод [8']. Його звичайно ізолюють від розчину аналізованої речовини, поміщаючи в трубку із дном з пористого скла, тому що продукт реакції на допоміжному електроді нерідко заважає кулонометричному визначенню. Індикаторними електродами можуть бути два платинових електроди, якщо для індикації застосовується амперометричний метод, або платиновий і каломельний, якщо використовується потенціометрична індикація, і т.д.

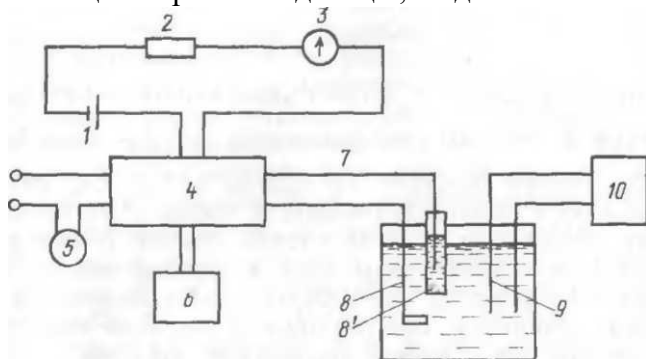
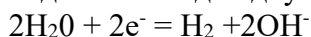
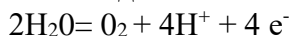


Рисунок 3.8 - Блок-схема установки для кулонометричного титрування

Може бути використаний також спектрофотометричний або який-небудь інший спосіб визначення точки еквівалентності. Комірки із зовнішньою генерацією титранта, коли титрант генерується в окремій камері й потім додається до аналізованої речовини, застосовуються рідше, однак іноді вони бувають у край необхідні, наприклад кулонометричне визначення кислот засноване на генеруванні OH^- -іонів при електролізі води. На катоді відбувається відновлення води



а на аноді її окиснення



Щоб не допустити випадкового потрапляння іонів H^+ з анодного простору в робочий об'єм, застосовуються комірки із зовнішньою генерацією OH^-

Кулонометричне титрування має деякі переваги перед звичайними титрометричними методами. Найбільш істотною перевагою кулонометричного титрування є те, що робочий розчин у цьому методі не готують і не стандартизують: титрант генерується електрохімічно безпосередньо в присутності аналізованої речовини й у кількості, необхідній тільки для даного титрування. Це дозволяє використовувати для титрування малостійкі або легколетючі речовини, такі, як, наприклад, Cl_2 , Br_2 або сполуки Cu (I), Cr (II) і т.д., і обходитися в роботі невеликими наважками речовини, тому що регулюючи силу струму, можна точно дозувати дуже невелику кількість титранта. Перевагами кулонометричного титрування є також універсальність методу готування титранта (теж саме джерело струму можна використовувати для генерування різних титрантів) і можливість легкої автоматизації процесу титрування.

3 Умови застосування методу

Кулонометричні визначення проводять за умов, що виключають можливість протікання побічних процесів, щоб вихід по струму стосовно електрохімічного процесу, що здійснюється, дорівнював 100%.

Кулонометричний метод не має сенсу застосовувати в тих випадках, коли є можливість достатньо точно і без труднощів визначити кількість речовини, що виділилася, шляхом безпосереднього зважування відповідного електроду. Кулонометрію слід застосовувати тоді, коли визначення маси електроду з осадом не може бути здійснено достатньо точно, або коли для аналізу використовується електрохімічний процес, який взагалі не супроводжується утворенням осаду речовини на електродах.

Кулонометричний метод може бути застосованим для визначення не лише металів, але і цілого ряду складних речовин при їх кількісному електровідновленні на катоді або електроокисненні на аноді. Це значно розширює рамки електроаналізу, тому що можна аналізувати органічні продукти.

Лекція 38 Апаратура кулонометричного методу аналізу

- 1 Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії
- 2 Кулонометри
 - 2.1 Гравіметричний
 - 2.2 Газовий
 - 2.3 Титрометричний
- 3 Принципова схема електролізу для амперостатичної кулонометрії

1 Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії

Схема електричного кола для кулонометричного аналізу при постійному потенціалі наведена на рис.3.9. Для підтримки потенціалу електрода необхідно, щоб сила струму, що проходить через опір r_1 і r_2 була в 10 - 100 разів більше, ніж у бічному ланцюзі. Цього можна досягти, якщо опір r_1 буде в 10 - 100 разів менше сумарного опору в бічному ланцюзі, що встановлюється в кожному випадку дослідним шляхом.

Як джерело постійного струму можна взяти батарею акумуляторів на 12 в або селенові випрямлячі, щоб ємність джерела струму була великою. Зарядний потенціал підтримується за допомогою опорів R_1 і R_2 і контролюється потенціометром. Краще користуватися потенціометром, що показує, ЛПУ - 01. Можна користуватися також і іншими потенціометрами з високоомним входом. Електродом порівняння може служити насичений каломельний електрод $\phi_{\text{калом}} = 0,243$ в. У тих випадках, коли перенос продуктів анодної реакції на катод або продуктів катодної реакції на анод знижує вихід по струму, що є неприпустимим, електрод, по якому не ведуть розрахунок, поміщають у пористу посудину або скляну трубку зі скляним фільтром, заповненою розчинами натрій сульфату, калій нітрату або сульфатної кислоти.

Вплив кисню на катодний струм виключають барбатуванням водню, азоту або інертного газу. Мішалка необхідна для вирівнювання концентрації речовини в усьому об'ємі. Тип кулонометра, що включається у вимірвальний ланцюг, визначається припустимою погрішністю вимірів.

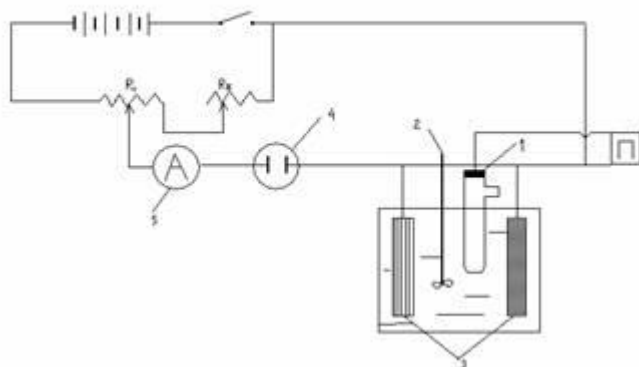


Рисунок 3.9 - Схема електричного кола для кулонометричного аналізу при постійному потенціалі.

П – потенціометр; 1 - електрод порівняння; 5 – міліамперметр; 2 - мішалка R_1 і R_2 - змінні опори; 3 – електроди; 4 - кулонометр .

Робота зводиться до накладення на електрод потенціалу (при якому можлива лише одна реакція), та його підтримки на заданому рівні, до встановлення кінця реакції й до визначення кількості витраченої електрики. Враховуючи те, що для досягнення 100% виділення речовини з розчину потрібно багато часу, електроліз припиняють, коли сила струму зменшиться в 100 – 500 разів. Процес закінчується тим швидше, чим більша площа електрода, на якому відбувається розряд речовини, і чим менше об'єм електроліту.

Катодне відновлення речовин з аналітичною метою часто проводять на ртуті. У цьому випадку перенапряга водню така велика, що він не заважає визначенню.

2 Кулонометри

2.1 Гравіметричний

2.2 Газовий

2.3 Титрометричний

Прилади, що застосовуються для виміру кількості електрики, називають кулонометрами. Залежно від способу вимірювання об'єму або маси речовини розрізняють газові, електрогравіметричні, титраційні й інші кулонометри. У газових кулонометрах визначається об'єм газу, що виділився в результаті електрохімічного процесу. В електрогравіметричних кулонометрах визначається маса речовини. Наприклад, у мідних кулонометрах знаходять масу металевої міді, що виділилася при електролізі сульфату міді, у срібних - масу срібла, отриманого при електролізі нітрату срібла, і т.д.

Операцію зважування катода з міддю, що виділилася, або сріблом іноді заміняють анодним розчиненням металу з цих електродів при постійній силі струму. Знаючи тривалість процесу й силу струму за формулою розраховують масу металу, що виділився, або відразу кількість електрики. Отриману систему не зовсім вдало називають кулонометричним кулонометром. Цей метод значно заощаджує час, не погіршуючи точності.

Широко застосовуються гравіметричні (срібний, мідний) і об'ємні (ртутний, газовий) кулонометри. У срібному кулонометре (рис. 3.10) анод виготовляють із платини або срібла. Діафрагмою служить пориста посудина, що перешкоджає потраплянню кисню на катод. У кулонометр наливають злегка підкислений розчин аргентум (I) нітрату. Процес ведуть при катодній щільності струму, що не перевищує $0,02 \text{ A/cm}^2$, і анодній щільності струму не більше $0,2 \text{ A/cm}^2$. По збільшенню маси катода визначають кількість срібла, що відновилося, і розраховують кількість електрики, що пройшла через розчин. Срібний кулонометр найбільш точний. Помилка становить не більше $0,005\%$.

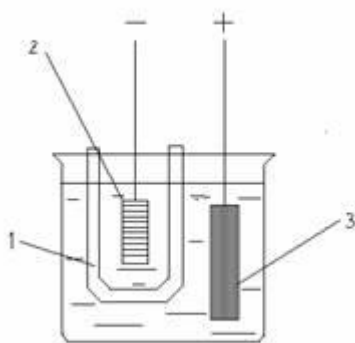


Рисунок 3.10 - Гравіметричний кулонометр:

1 - пориста посудина;

2 – катод; 3 – анод.

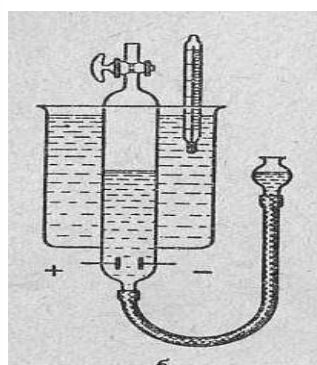


Рисунок 3.11- Газовий кулонометр

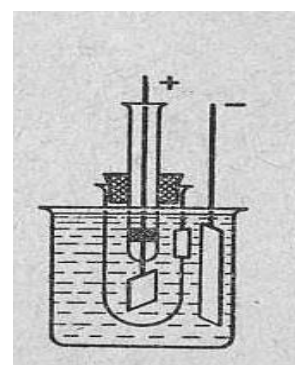


Рисунок 3.12 - Титраційний кулонометр

В мідному кулонометрі катод і анод виготовляють із міді. Розчин містить 50 г/дм^3 сульфатної кислоти ($\rho=1,84$) і 150 г/дм^3 мідного купоросу.

Процес ведуть при щільності струму в електродах 0,002 - 0,02 А/ см². Мідний кулонометр не забезпечує високої точності (помилка ~0,2 %), тому що в електродах утворюються іони Cu⁺ і на катоді відновлюється кисень, що попадає в розчин з повітря.

В ртутному кулонометрі анодом служить ртуть, катодом - графіт, електролітом - розчин, що містить 225 г/дм³ йодистої ртуті й 750 г/ дм³ йодистого калію. При електролізі метал анода окисняється й переходить у розчин у вигляді іонів Hg²⁺. На катоді відбувається їхнє відновлення й накопичується металева ртуть, що стікає в градуйовану (в кулонах) трубку. Ртутний кулонометр дає більшу помилку (близько 1%), але зручний при вимірі великих кількостей речовини й дозволяє працювати з великими щільностями струму (I < 0.1 А/ см²).

В газовому кулонометрі (рис.3.11) електродами служать нікелеві пластинки. Електролітом служить розчин натрій сульфату (W=15%) або розчин натрій гідроксиду (W=20%). Електроліз ведуть при катодній щільності струму не вище 0,04 А/ см². Кількість електрики розраховують по об'єму водню й кисню в евідіометрі.

Робота титраційних кулонометрів базується на утворенні розчинних продуктів окиснення на аноді або відновлення на катоді при проходженні струму. Продукти, що утворилися титрують стандартними розчинами реагентів.

Лекція 39 Експрес-аналізатори

- 1 Аналізатор для визначення карбону
- 2 Аналізатор для визначення сульфуру

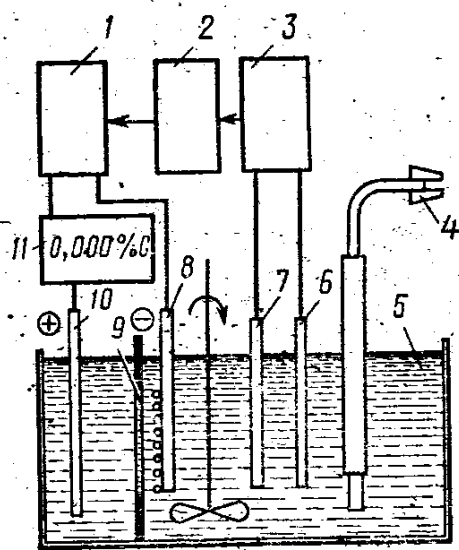


Рисунок 3.13 - Схема аналізатора для визначення карбону

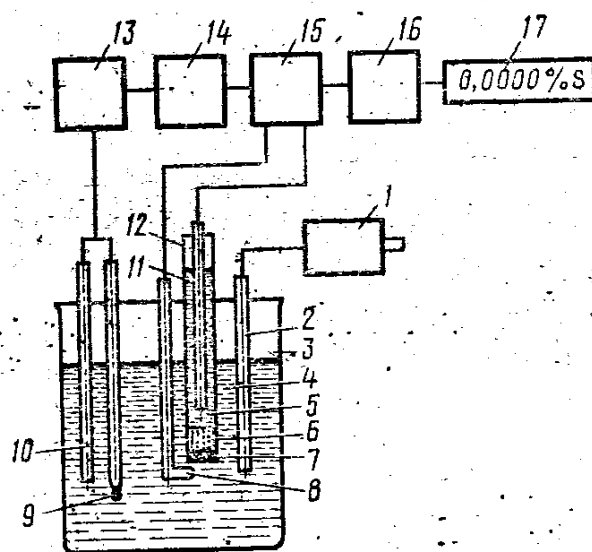


Рисунок 3.14 - Схема аналізатора для визначення сульфуру.

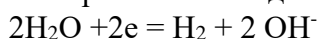
В аналізаторах застосований метод автоматичного титрування по величині рН.

Функціональна схема, що пояснює принцип роботи аналізаторів, наведена на рис.3.13. Наважка сталі, поміщена в порцеляновий човник, спалюється в трубчастій печі 4 в потоці очищеного від домішок кисню.

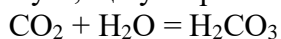
Карбон (IV) оксид (вуглекислий газ), що утворився при спалюванні карбону, який містився в складі сталі, подається потоком кисню в електролітичний осередок датчика й поглинається в ньому розчином 5, викликаючи підвищення його кислотності.

Зменшення рН поглинаючого розчину змінює ЕРС індикаторної електродної системи рН-метра, що складається із скляного індикаторного 7 і допоміжного 6 електродів. Змінення ЕРС електродної системи рН-метра супроводжується змінням струму на виході підсилювача 3, внаслідок чого спеціальний регулятор 2, з'єднаний з виходом рН-метра, автоматично вмикає джерело стабілізованого струму 1. Генераторний струм протікає крізь генераторні електроди датчика – катод 8 і анод 10 – і крізь проникну для струму перетинку 9. При протіканні генераторного струму на катоді, зануреному в поглинальний розчин, генерується луга, яка нейтралізує кислоту, що утворилася внаслідок поглинання CO_2 . Генераторний струм буде протікати доти, доки вся кислота не буде нейтралізована і ЕРС електродної системи рН-метра, а відповідно, і струм на виході рН-метра повернуться до початкових значень. Кількість струму, необхідна на нейтралізацію, пов'язана з кількістю поглиненого CO_2 і вимірюється спеціальним кулонметром 11 – інтегратором струму, від градуированим у % вмісту карбону.

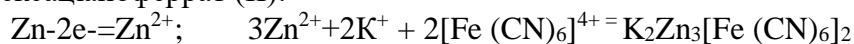
До складу поглинаючого розчину входять стронцій хлорид і калій хлорид. При електролізі на катоді відбувається процес



Луга, що утворилася, взаємодіє з H_2CO_3 , яка утворилася внаслідок реакції



На цинковому аноді при протіканні струму утворюються йони цинку, які взаємодіють з допоміжним електролітом, що містить калій хлорид і калій гексаціаноферрат (II):



Комплексна сіль цинку, що утворилася, випадає в осад.

Принцип дії аналізаторів на сульфур (рис.3.14) аналогічний.

Експрес аналізатори на карбон АН-7529, АН -7529М, АН-7560



Експрес-аналізатор на вуглець АН-7529, АН 7529М, АН-7560 служать для визначення вмісту вуглецю в сталях (высоковуглецевих) і сплавах методом автоматичного кулонометричного титрування, для маркіровочних аналізів на вуглець продукції й сировини металургійних і металообробних підприємств, застосовуються для проведення інших аналізів на вуглець в лабораторіях підприємств і науково-дослідних установ різних галузей народного господарства.

Аналізатори розраховані на безперервну цілодобову експлуатацію в умовах заводських лабораторій при температурі навколишнього повітря від 10 до 35°C і відносній вологості до 80%.

Діапазони вимірюваних масових часток вуглецю:

-АН-7529 від 0,03 до 4,00%;

-АН-7560 від 0,001 до 0,1%.

Тривалість одного аналізу від 1,5 до 5 хв. при аналізі легованих високовуглецевих сталей в залежності від маси наважки.

Індикація результатів аналізу цифрова (у відсотках вуглецю). Введення значення маси наважки проби вручну або від автоматичних терезів. Живлення-від мережі змінного струму: напруга 220 В, частота 50 Гц.

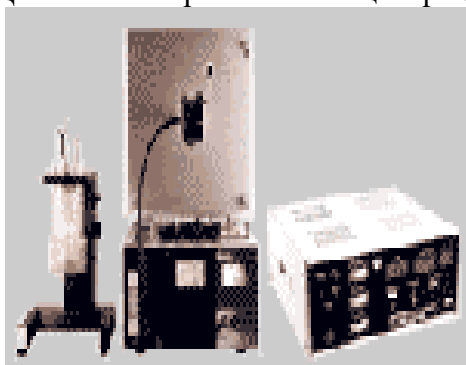
Витрата кисню 0,7 дм³/хв. Час прогрівання вимірювального блоку 30 хв.

2 Робота аналізаторів.

Експрес-аналізатор на сульфур АС-7932

Експрес-аналізатор АС-7932 призначений для експресного визначення вмісту сульфуру в сталях і сплавах продукції й сировини металургійних і металообробних підприємств, може використовуватися також у лабораторіях науково-дослідних установ.

Діапазон вимірюваних концентрацій сульфуру 0,002-0,2 %



АНАЛІЗАТОР АУС-7844

Призначення

Експрес-аналізатори АУС-7844 призначені для одночасного або роздільного визначення масової частки вуглецю й сірки в сталях, чавунах, а також у сплавах і інших матеріалах кулонометричним способом.

Аналізатор призначений для аналізів на вуглець і сірку продукції й сировини металургійних і металообробних підприємств, а також проведення інших аналізів на вуглець у лабораторіях підприємств і науково-дослідних установ різних галузей народного господарства.

ОСНОВНІ ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АУС-7844

Характеристика	Одиниця виміру	Величина
Діапазон вимірюваних масових часток	% С	0,0010..4,0000
	% S	0,0010 ... 0,2000
Дискретність	%	0,0001
Маса наважки	г	0,01...1
Тривалість аналізу	хвилин	1...3



Практичне застосування методів електроаналізу

Електрогравіметричний аналіз характеризується високою точністю: погрішність визначення становить 0,1...0,2%. Перевагами його є також можливість проведення аналізу в багатьох випадках без попереднього розділення й порівняно проста апаратура. Обмеженням методу є його застосовність до відносно невеликого числа елементів і для аналізу порівняно великого вмісту речовини, а також тривалість аналізу.

Перспективними напрямками розвитку електрогравіметричних методів аналізу є пошук умов для визначення елементів у складних сумішах без розділення, удосконалювання методів внутрішнього електролізу й розширення можливостей, практичного застосування до різних об'єктів аналізу.

Практична застосовність методу потенціостатичної кулонометрії досить широка. Відомі методики аналітичного визначення сурми, миш'яку, вісмуту, кадмію, міді й багатьох інших елементів. Розроблено методики визначення декількох елементів при спільній присутності, як, наприклад, визначення малих вмістів кадмію в присутності міді, що є взагалі складною аналітичною проблемою.

Аналіз галогенідів є прикладом кулонометричного визначення неелектроактивних речовин, тобто речовин, що не змінюються в даних умовах під дією струму. Галогениди X^- осаджують іонами Ag^+ , які генеруються на Ag -електроді: $Ag + X^- = AgX + e^-$.

Кулонометричним методом визначається також ряд органічних речовин (пікринова кислота, аспарагінова кислота, хінон, хлорбензоли й феноли, азобарвники, нітросполуки і т.д.)

Загальна характеристика кулонометричного методу

Кулонометричний метод дозволяє визначати дуже невеликий вміст речовини з високою точністю (0, 1-0,05%), перевершуючи щодо цього багато інших методів. Кулонометрія характеризується також високою селективністю (вибірковістю), дозволяючи визначати багато речовин у розчині без попереднього хімічного розділення. Вибірковість забезпечується обґрунтованим вибором робочого потенціалу електрода й підтриманням його постійного значення з високою точністю під час електролізу. Кулонометричний аналіз не вимагає якого-небудь попереднього градування вимірювальних приладів по концентрації або побудови градувальних графіків, що зв'язують властивість речовини з його концентрацією, і в цьому сенсі кулонометрію варто вважати абсолютним методом.

Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю й точністю (0,1...0,05%), дозволяючи прямим титруванням визначати речовини в розчині при концентрації до 10^{-6} моль/дм³, що набагато перевищує можливості інших титрометричних методів. Він не вимагає попереднього готування, стандартизації й зберігання стандартних розчинів. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизовано. Області застосування методів кулонометричного титрування безупинно розширюються.

Тема 2.4. Полярграфічний метод аналізу.

Лекція 40 Теоретичні основи полярграфічного методу.

- 1 Сутність методу
- 2 Поляризація електродів, її різновиди
- 3 Принципова схема полярграфічної установки Гейровського

1 Сутність методу

Полярграфічний метод аналізу (вольтамперометрія) базується на вивченні полярограм (вольтамперних кривих) – кривих залежності сили струму від потенціалу, що отримуються при відновленні або окисненні речовини на електроді, який поляризується. Метод вперше був запропонований чеським вченим Я.Гейровським в 1922р. За відкриття та розвинування цього методу Я.Гейровському в 1959р. була присуджена Нобелівська премія.

«Батьком» полярграфії є чеський хімік Ярослав Гейровський. 1922 року, досліджуючи електроліз на ртутнокрапельному електроді, він встановив залежність між потенціалами відновлення та окислення речовин та їх природою, а також між величиною дифузійного струму та концентрацією речовини в електроліті. Це відкриття послужило основою розробки методів полярграфії. У 1950—1967 роках Гейровський був директором Державного полярграфічного інституту в Празі.

1932 року в Одесі в Інституті рідкісних елементів було організоване виробництво перших вітчизняних полярграфів. На I Всесоюзній конференції з полярграфічного аналізу в Москві розглядалися теоретичні питання, пов'язані з розрахунком коефіцієнтів дифузії, відновленням кисневмісних аніонів на ртутному катоді. Деякі доповіді були присвячені застосуванню полярграфічного методу для аналізу мінеральної сировини і використанню його в металургійному виробництві.

Теорією амальгамної полярграфії упродовж багатьох років займався Армін Генріхович Стромберг. Він вивчив електродні процеси на амальгамному краплинному електроді й одержав вагомий результат. На основі теорії уповільненого розряду — іонізації з урахуванням концентраційної поляризації — Стромберг вивів рівняння необоротної анодно-катодної хвилі на амальгамному краплинному електроді без урахування і з урахуванням величини дифузійного потенціалу.

Новим напрямком у полярграфії є метод амальгамної полярграфії з нагромадженням речовини на нерухомій ртутній краплі. Метод полягає в попередньому електролітичному осадженні малих кількостей речовини на стаціонарній ртутній краплі з реєстрацією кривих анодного розчинення амальгами при потенціалі, що безупинно змінюється. С. І. Синякова, Е. Н. Виноградова і Г. В. Прохорова запропонували рівняння для розрахунку концентрації металу в амальгамі. Стромберг зі співробітниками вивів рівняння, що показує залежність анодного струму від часу електролізу, обсягу розчину і радіуса ртутної краплі з урахуванням зміни концентрації металу в розчині під час попереднього електролізу.

Полярграфічний метод став одним з найпоширеніших методів аналізу рідкісних елементів, металів, сплавів і мінеральної сировини. В Україні полярграфічним методом аналізу займався Євген Скобець.

2 Поляризація електродів, її різновиди

Поляризації – явище відхилення значення потенціалу електроду від рівноважного електродного потенціалу. Електроди при електролізі поляризуються внаслідок наступних причин:

- зміни хімічної природи поверхні електродів при накопиченні на них продуктів електролізу (хімічна поляризація);
- сповільненості стадії розряду (іонізації) речовин, що беруть участь у реакції, при наступних неелектрохімічних стадіях (перенапруга);
- повільного підведення (відводу) до електрода речовин, що беруть участь в електродному процесі, у порівнянні зі швидкістю самої реакції (концентраційна або дифузійна поляризація).

Хімічна поляризація електродів спостерігається в тих випадках, коли на них адсорбують або відкладають продукти окиснення-відновлення. Так, наприклад, на платиновому катоді при електролізі води адсорбується водень і катод із платинового як би перетворюється у водневий, для якого характерна електродна реакція $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ і відповідне значення потенціалу. При виділенні хлору на платиновому електроді платиновий електрод перетворюється в хлорний. Точно так само при гальванічному

покритті міді нікелем мідний електрод перетворюється в нікелевий, і потенціал зміщається в негативну сторону до значення, що відповідає нікелевому електроду.

3 Принципова схема полярографічної установки Гейровського

В класичній полярографії використовують ртутний капаючий електрод, який представляє собою скляний капіляр з внутрішнім діаметром 0,03-0,08 мм, з'єднаний з сосудом, заповненим ртуттю. Кінець капіляру занурюють в досліджуваний розчин. Якщо різниця рівнів між гирлом капіляра і резервуаром із ртуттю достатньо велика, то ртуть витікає з капіляру у вигляді дрібних крапель із швидкістю 1 краплина за 3-5 секунд. Електрохімічний процес відбувається на поверхні ртутної краплини протягом того часу, доки краплина висить на кінчику капіляра. Електродом порівняння служить налитий на дно посуду великий шар ртуті, площа якого в декілька тисяч разів більша за площу краплини ртуті, або насичений каломельний електрод, який не поляризується. В полярографії потенціал насиченого каломельного електроду прийнятий рівним нулю.

Напруга (E), накладена на електролітичну ячейку, викликає поляризацію анода і катода, а також витрачається на проходження струму

$$E = e_k - e_a + iR$$

де i – сила струму, R – опір розчину, e_k і e_a – потенціали катода та анода.

Для вимірювання сили струму, що протікає через електролітичну ячейку, послідовно з ячейкою вмикають гальванометр або чутливий мікроамперметр.

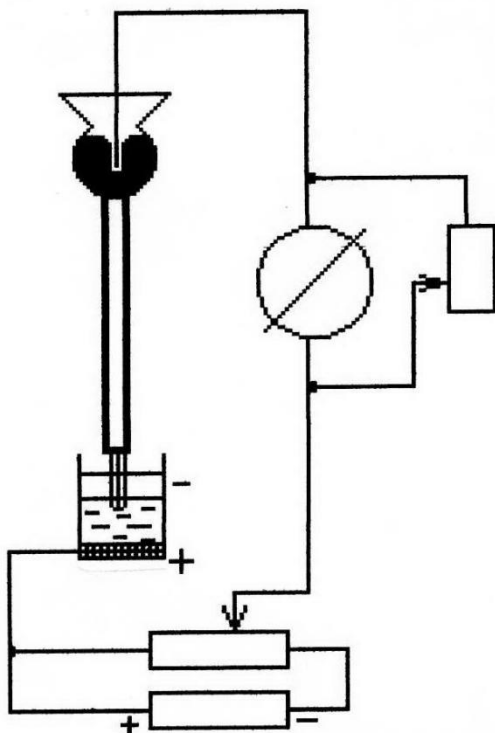


Рисунок 4.1-Принципова схема полярографічної установки Гейровського

Полярографічні вимірювання проводять в розчинах з достатньо великою електропровідністю, вводячи в розчин надлишок індиферентного електроліту (*фона*), іони якого розряжаються при більш негативних потенціалах, ніж іони досліджуваної речовини. Завдяки цьому величина iR (величина падіння потенціалу в розчині) буде настільки малою, що нею можна знехтувати. Другою метою введення фона є подавлення *міграції* визначуваних іонів під впливом електричного поля катода.

Потенціал електроду порівняння залишається сталим під час електролізу, незважаючи на збільшення напруги, тому що сила струму порядку 10^{-2} - 10^{-3} ампер

створює дуже малу густину струму на великій поверхні електроду і поляризація його незначна. **Поляризацією** називають зміщення потенціалу під впливом струму, який протікає через ячейку. Для процесів, що відбуваються на невеликій поверхні ртутно-крапельного електроду (якщо він служить катодом), можна записати

$E = -e$, тому що по показанням вольтметра можна судити про поляризацію катоду. Якщо електрод з малою поверхнею зробити анодом, то $E = e_a$.

Лекція 41 Полярограма

1 Полярографічна хвиля, її основні ділянки

2 Полярографічний фон

3 Полярографічні максимуми

4 Вплив розчиненого кисню

5 Якісний полярографічний аналіз

1 Полярографічна хвиля, її основні ділянки

При низькому потенціалі, величина якого недостатня для протікання електрохімічної реакції, сила струму, що виникає, близька до нуля і лише незначно збільшується з ростом напруги (ділянка АВ полярографічної хвилі, зображеної на рис. 2). Це так званий залишковий струм (i_z), який складається з конденсаторного струму (i_k) і слабого фарадеевого струму (i_f): $i_z = i_k + i_f$. Конденсаторний струм обумовлений утворенням подвійного електричного шару на електроді при зануренні його в розчин. Ємкість цього шару із збільшенням потенціалу електроду дещо збільшується, що супроводжується протіканням в зовнішньому ланцюгу малого струму. Фарадеев струм виникає внаслідок відновлення домішок.

При досягненні потенціалу відновлення або окислення визначуваного іону починається електрохімічна реакція і спостерігається різке збільшення струму (ділянка ВС).

Однак збільшення струму з ростом потенціалу відбувається не безмежно, а прагне до якоїсь незалежної від потенціалу межі (ділянка СД). Цей струм називається **граничним струмом** ($i_{гр}$) і обумовлений тим, що при достатній величині потенціалу практично всі іони, що знаходяться біля поверхні мікроелектроду, розряжаються. Поповнення речовини здійснюється шляхом дифузії нових іонів з основної маси розчину. Коли швидкість дифузії буде дорівнювати швидкості розряду іонів, електрод приходить в стан так званої концентраційної поляризації. При цьому концентрація речовини в приелектродному шарі стає близькою до нуля. З цієї причини граничний струм називають дифузійним. Аналізована речовина, яка знижує потенціал поляризації електроду, називається деполаризатором.

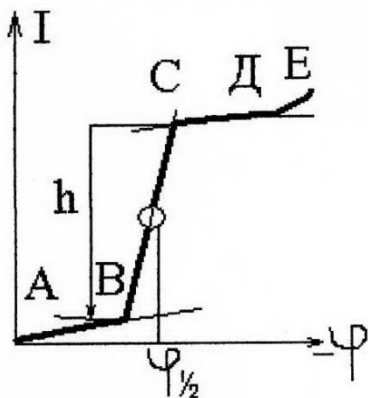


Рисунок 4. 2-Полярографічна хвиля

2 Полярографічний фон

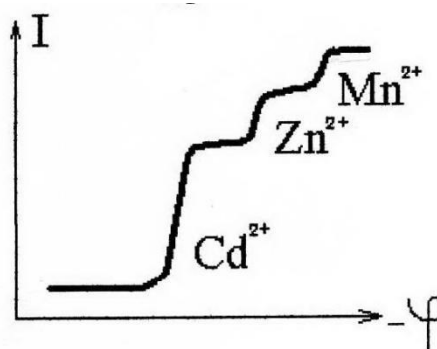


Рисунок 4. 3- Полярограма суміші іонів

В ході електролізу йони рухаються в приелектродний шар не лише за рахунок дифузії, а і за рахунок міграції – пересування йонів під впливом сил електричного поля. Тому граничний струм ($I_{гр}$) може стати сумою дифузійного (I_d) і міграційного струмів ($I_{мігр}$)

$$I_{гр} = I_d + I_{мігр}$$

$I_{мігр}$ можна звести до нуля, якщо в досліджуваному розчині (пробі) створити достатню концентрацію стороннього електроліту, який називають *фоном*. Додавання до полярографічної пробі сильного електроліту забезпечує також достатню високу електропровідність розчину.

В якості фону використовують розчини солей, кислот, лугів в концентраціях в десятки і сотні разів більших за концентрацію визначуваного йону і не менших за $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

3 Полярографічні максимуми

На полярограмах в області граничного дифузійного струму можуть виникати максимуми різної форми, які спотворюють полярограму і ускладнюють вимірювання висоти полярограм. Розрізняють максимуми I і II роду (рис.).

Максимуми I роду викликані нерівномірною поляризацією поверхні ртутної краплини і мають форму піка (рис.4.4,а). Усувають такі максимуми додаванням до розчину невеликих кількостей ПАР (желатин, агар-агар, столярний клей та ін.) (рис.4.5)

Максимуми II роду з'являються при роботі з швидко крапаючи ми капілярами на фоні концентрованих електролітів (вище $0,1 \text{ моль}$). Максимуми II роду (рис. б) мають більш закруглену форму, виникають в більш широкій області потенціалів. Зменшують максимуми II роду зниженням швидкості витікання ртуті з капіляру і додаванням ПАР.

На твердих електродах максимуми відсутні.

Поява максимумів I і II роду на полярографічних хвилях може бути використана для полярографічного визначення концентрації ПАР.

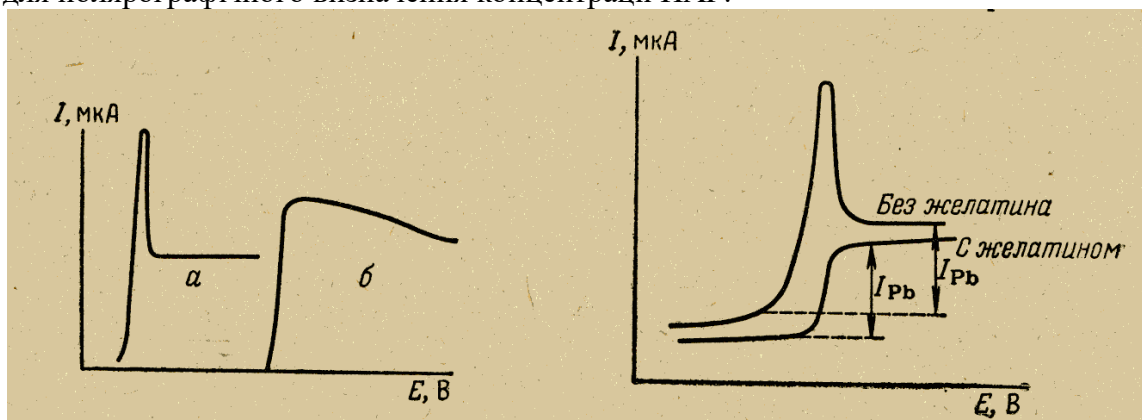


Рисунок 4.4 - Максимуми I (а) і II (б) роду на полярографічних кривих

Рисунок 4. 5 –Усунення максимуму на полярограмі добавкою желатину

4 Вплив розчиненого кисню

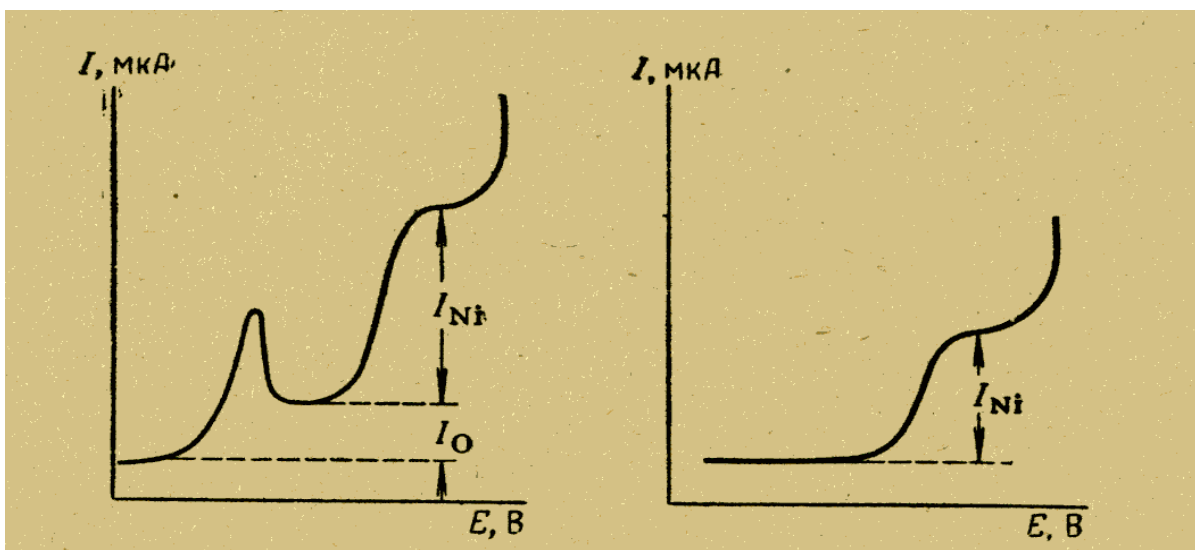
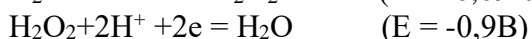


Рисунок 4. 6 – Вплив кисню на полярограму розчину ніколу:

а) – кисень присутній; б) – кисень відсутній

Кисень з проби для полярографування слід видаляти, тому що він відновлюється на ртутному крапельному катоді в дві стадії:



Оскільки кисень розряжається раніше багатьох катіонів, то він заважає їх визначенню (рис. 4.6). Кисень видаляють, пропускаючи крізь розчин попередньо очищений інертний газ (азот, водень або CO_2). Кисень можна видалити і хімічним шляхом, додаючи до розчину твердий натрій сульфід або його свіжоприготований насичений розчин.

5 Якісний полярографічний аналіз

Якісний полярографічний аналіз базується на визначенні потенціалу на півхвилі, тобто потенціалу середини полярографічної хвилі (позначається $\varphi_{1/2}$, рис.4.2). Цей потенціал не залежить від величини струму і, відповідно, від концентрації йону, що відновлюється, а залежить лише від природи речовини і фону. Потенціал на півхвилі якісно характеризує йон в розчині даного фонового електроліту. Значення $\varphi_{1/2}$ для різних речовин в різних середовищах наведені в спеціальних таблицях.

Лекція 42 Кількісний полярографічний аналіз

- 1 Рівняння Ільковича
- 2 Методи визначення концентрації
 - 2.1 Розрахунковий
 - 2.2 Метод калібрувального графіку
 - 2.3 Метод стандартів
 - 2.4 Метод добавок

1 Рівняння Ільковича

Кількісний полярографічний аналіз базується на прямо пропорційній залежності величини дифузійного струму від концентрації досліджуваного йону, описаній рівнянням Ільковича:

$$I = 605nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

де I – сила граничного дифузійного струму, n – заряд йону,

C – концентрація іону, D – коефіцієнт дифузії, m – маса ртуті, що витікає з капіляру за 1 с, t – час утворення краплини.

Серед величин, що входять у це рівняння, найскладніше піддається експериментальному визначенню коефіцієнт дифузії D , а використання відповідних довідникових даних не завжди можливо. Тому коефіцієнт пропорційності між концентрацією речовини й силою дифузійного струму звичайно встановлюють за допомогою стандартних розчинів. Дійсно, при постійних умовах полярографування D, m і t постійні, тому рівняння Ільковича переходить в $I_d = kC_m$

У зв'язку із цим у роботах з полярографії завжди вказується так звана *характеристика капіляра*, що обчислюється як $m^{2/3}t^{1/6}$

В практиці полярографічного аналізу величину дифузійного струму прийнято оцінювати по висоті хвилі (h), яку знаходять графічно і вимірюють в міліметрах.

2 Методи визначення концентрації

2.1 Розрахунковий метод. Якщо відомий коефіцієнт дифузії (D) і характеристика капіляру ($m t$), то концентрація (C) визначуваної речовини може бути розрахована по рівнянню Ільковича:

$$C = \frac{I}{605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}}$$

Цей метод не знайшов широкого застосування, тому що коефіцієнти дифузії відомі для небагатьох іонів.

2.2 Метод калібрувального графіку. Готують серію стандартних розчинів визначуваної речовини з відомими концентраціями, знімають полярограми і знаходять висоти хвиль. Потім будують графік залежності висоти хвилі від концентрації речовини. Вимірявши висоту хвилі досліджуваного розчину за калібровочним графіком знаходять його концентрацію.

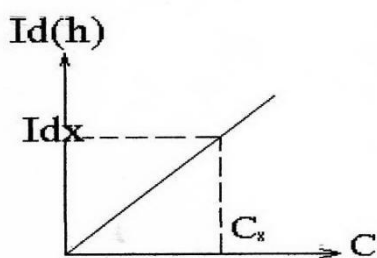


Рисунок 4.7 – Залежність сили граничного дифузійного струму (висоти полярограми) від концентрації йону

При використанні методу калібрувального графіку необхідно, щоб були строго стандартизовані робота капіляру (сталість m і t) і склад середовища (сталість величини D) Це найбільш трудомісткий, але і найбільш точний метод, який доцільно застосовувати при проведенні великої кількості однотипних серійних аналізів.

2.3 Метод стандартних розчинів. В цьому методі в строго однакових умовах знімають полярограми стандартного і досліджуваного розчинів і з пропорції, що витікає з рівняння Ільковича, розраховують невідому концентрацію:

$$C_x = C_{ct} \frac{h_x}{h_{ct}}$$

Метод менш трудоємкий ніж метод калібрівочного графіку і використовується для деяких добре вивчених систем, для яких прямопропорційна залежність сили струму від концентрації установлена досить надійно. Метод можна застосовувати тільки за умов строгої стандартизації умов полярографування.

2.4 Метод добавок. Цей метод може бути використаний лише при строгій пропорційності між концентрацією речовини і висотою хвилі. Знімають полярограму досліджуваного розчину, потім приливають розчин тих же іонів відомої концентрації (приблизно в 10-100 разів більшою, ніж концентрація досліджуваного розчину) і знову знімають полярограму. Додавання стандартного розчину продовжують до тих пір, доки хвиля не збільшиться приблизно вдвічі. Оскільки концентрація стандартного розчину набагато більша досліджуваного, то змінення загального об'єму можна не враховувати. Невідому концентрацію розраховують за формулою:

$$C = C_{ст} \frac{h_x}{h_{x+ст} - h_x}$$

В методі добавок автоматично враховується вплив фону і так званих третіх компонентів, що є важливою перевагою методу і дозволяє застосовувати його при аналізі складних сумішей.

Якщо в аналізованому розчині присутні декілька речовин, що відновлюються на ртутному катоді, на полярограмі з'явиться декілька хвиль (мал.3). Така ступенчата крива називається полярографічним спектром і дозволяє якісно відкрити і кількісно визначити кожен іон при їх сумісній присутності в розчині. За величиною потенціалу напівхвилі визначають якісний склад, а за силою дифузійного струму – концентрацію кожного з компонентів.

Лекція 43,44 Різні види полярографії

- 1 Диференційна полярографія
- 2 Осцилографічна полярографія
- 3 Переміннострумова полярографія
- 4 Амальгамна полярографія з накопиченням
- 5 Інверсійна полярографія

1 Диференційна полярографія

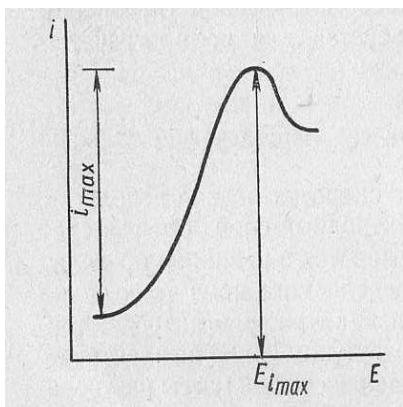


Рисунок 4.8-Диференціальна полярограма

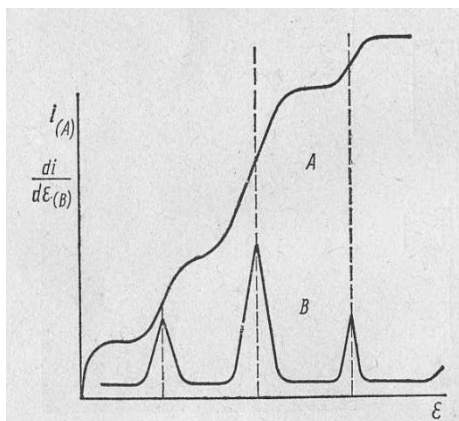


Рисунок 4.9 –Інтегральна (A) і диференціальна (B) полярограми

В методі диференціальної полярографії полярографічну криву (рис.4.8) будують в координатах $\Delta I/E - E$. Це дозволяє аналізувати суміші іонів з близькими значеннями потенціалів на півхвилі (рис.4.9). Пік диференціальної полярограми і його висота характеризують природу і концентрацію йону, що відновлюється

2 Осцилографічна полярографія

Осцилографічна полярографія відрізняється від класичної більш швидким змінням потенціалу – 0,12-19 В/с (в класичній полярографії 5-10 мВ/с). Для фіксування відповідно швидкого зміння струму використовують катодний осцилограф. Полярограма являє собою пік, висота якого пропорційна вмісту йону. Полярограма сумішей йонів представляє собою сукупність піків (рис.4.10), що указують на природу йону ($E_{1/2}$) та їх концентрацію (висота піку). Чутливість методу 10^{-6} моль/дм³.

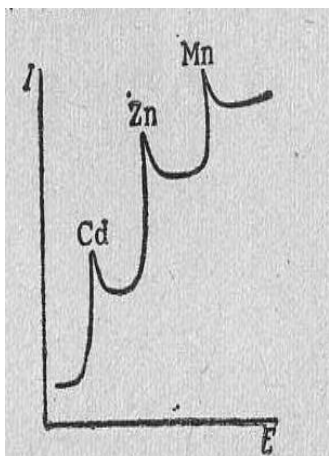


Рисунок 4.10—Осцилографічна полярограма

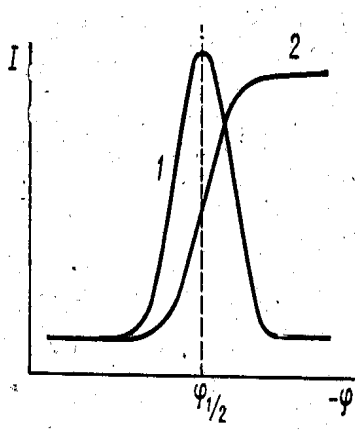


Рисунок 4.11—Переміннострумова (1) і класична (2) полярограми

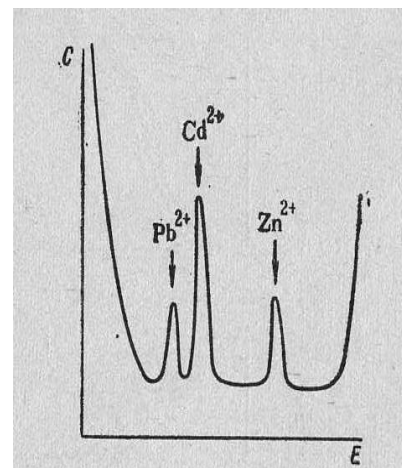


Рисунок 4.12—Переміннострумова полярограма суміші йонів

3 Переміннострумова полярографія

В даному методі на електроди крім сталого струму подається ще перемінна складова порівняно невеликої напруги – до 30 мВ. Отримана таким чином полярограма (рис.4.11) містить інформацію про якісний і кількісний склад розчину.

Одна із суттєвих переваг методу – відсутність спотворень полярограма конденсаторним струмом. Переміннострумова полярографія дозволяє визначати до 10^{-7} моль/дм³ речовини, тобто на два порядки вище ніж звичайна полярографія. Даним методом добре розділяти суміші речовин (рис.4.12). Як видно з полярограми розчину, що містить йони свинцю, кадмію і цинку, концентрація кадмію майже вдвічі більша за концентрацію йонів свинцю і цинку.

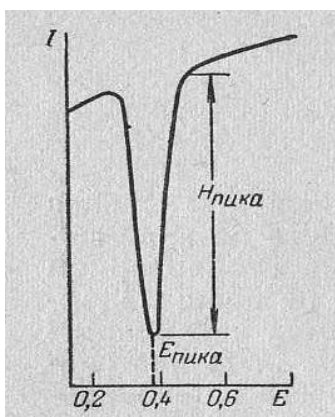
4 Амальгамна полярографія з накопиченням

Метод застосовують для визначення малих концентрацій – слідів речовин – в розчинах. В якості катодів використовують стаціонарну краплину ртуті, занурену в досліджуваний розчин. Накладаючи на краплину великий потенціал (1-1,5В), електролітичним шляхом виділяють на цій ртутній краплині метали, що знаходяться в розчині. При цьому відбувається своєрідна концентрація металів з розчину в невеликому об'ємі ртутної краплини. Тривалість електролізу залежить від передбачуваної концентрації йонів металу в розчині. Поступово знижуючи потенціал, вимірюють одночасно силу струму. При певних потенціалах отримані на краплині амальгами розкладаються, що супроводжується утворенням на полярограмі гострих піків (рис.4.13) За потенціалом можна визначити природу йону, що відновлюється, а по його значенню – концентрацію цього металу в амальгамі. Змінюючи час електролізу, можна зконцентрувати, а потім визначити до 10^{-8} - 10^{-9} моль/дм³ речовини, а також вдало аналізувати суміші йонів (рис.4.14)

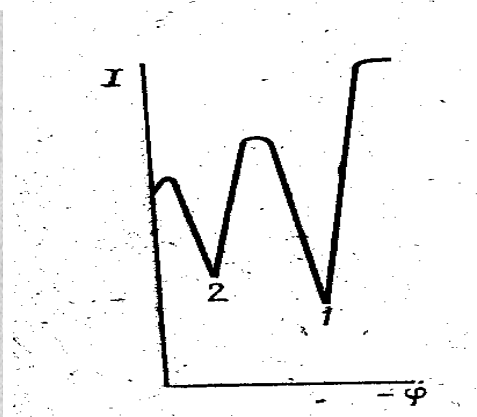
5 Інверсійна полярографія

Істотне збільшення чутливості дає інверсійна вольтамперометрія.

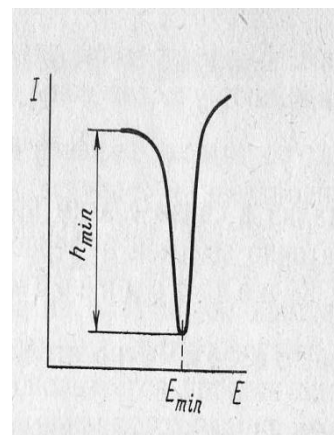
Ідея методу інверсійної полярографії полягає у виділенні визначуваного елемента з дуже розведеного розчину на ртутній краплі або тонкій плівці ртуті на графітовому електроді або просто на графітовому електроді електролізом з наступним анодним розчиненням отриманої амальгами. Процес накопичення відбувається при потенціалі, що відповідає граничному струму. Залежність сили струму від напруги при анодному розчиненні має вигляд характерного піка (рис.4.15), глибина якого h пропорційна концентрації визначуваного іона, а потенціал мінімуму E_{\min} визначається природою іона. Межа виявлення в методиці інверсійної вольтамперометрії на 2...3 порядки нижче межі виявлення у звичайних полярографічних методиках. Чим більше тривалість накопичувального електролізу, тим більша кількість металу перейде з розчину в ртутну краплю й тим більше зросте чутливість аналізу. Наприклад, при аналізі розчинів, у яких концентрація визначуваного елемента становить 10^{-9} моль/дм³, час електролізу доходить до 1 години.



Рисуюнок 4.13 - Анодна полярограма в АПН



Рисуюнок 4.14 - Анодна полярограма суміші йонів



Рисуюнок 4.15 - Крива анодного розчинення в інверсійній полярографії

Лекція 45 Амперометричне титрування

1. Сутність методу, криві амперометричного титрування
2. Амперометричне титрування суміші йонів

Криві амперометричного титрування

Вид кривої амперометричного титрування залежить від того, який компонент реакції титрування вступає в електродну реакцію – визначувана речовина, титрант чи продукт реакції.

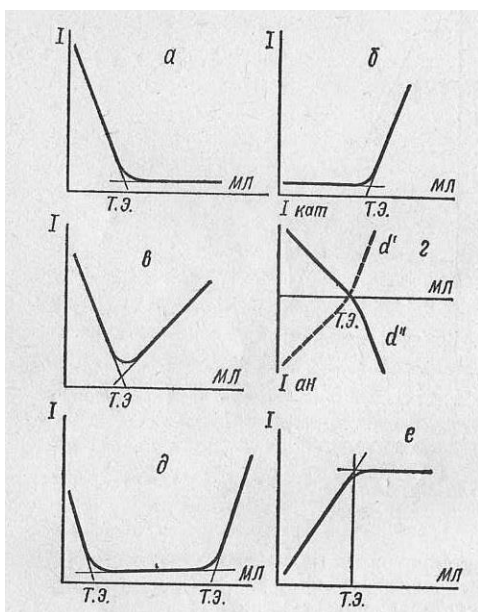
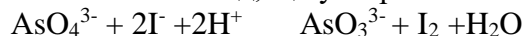


Рисунок 4.16 - Криві для різних випадків амперометричного титрування

Випадки амперометричного титрування:

- Визначувана речовина взаємодіє з реагентом, який на відміну від неї за даних умов не може брати участь в електродній реакції (рис.4.16, а). Приклад: титрування йону свинцю розчинними сульфатами.
- Полярографічно неактивна речовина взаємодіє з електроактивним титрантом (рис.4.16,б). Приклад: титрування сульфат-йону катіонами, що утворюють нерозчинні сульфати; титрування магнію 8-оксіхіноліном.
- І визначуваний йон і реагент є електроактивними за даних умов (рис.4.16,в). Приклад: титрування свинцю розчином калій біхромату; титрування цинку 8-оксіхіноліном.
- Одна з речовин при даному потенціалі електроду окислюється, а інша відновлюється. В цьому випадку в точці еквівалентності відбувається зміння напрямку струму і стрілка гальванометра буде рухатися в протилежний бік. Якщо анодний струм (процес окиснення) пов'язаний з електродною реакцією визначуваної речовини, то крива має форму d' (рис.4.16, г), якщо ж окиснюється доданий реагент, то крива має вигляд d". Приклад: титрування хлорид-йону аргентум нітрату.
- Два йони вступають у хімічну взаємодію з реагентом і лише один з них проявляє полярографічну активність (рис.4.16, крива d). В цьому випадку можна відтитрувати амперометрично різні йони при їх сумісній присутності в розчині.
- Жодна з речовин, ні визначувана речовина, ні реагент не є деполаризаторами, а полярографічну активність має продукт їх взаємодії. Приклад: при титруванні арсенатів калій йодидом можна підібрати такі умови, за яких буде відновлюватися лише вільний йод, що утворюється в ході реакції:



Граничний струм в ході титрування збільшується і досягає найбільшого значення при максимальному вмісті йоду в розчині, що і є кінцем титрування. Подальше додавання калій йодиду уже не супроводжується зміненням струму, що і дозволяє знайти точку еквівалентності (рис. 4.16, е)

Реакції, що використовуються при амперометричному титруванні, повинні задовольняти вимогам до реакцій в титриметричному аналізі у відношенні повноти і швидкості їх протікання. Багато аніонів Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} титруються сіллю плюмбуму при потенціалі $-0,4\text{В}$, коли на ртутному крапельному електроді відбувається

відновлення іону Pb^{2+} . Окиснення ферроціаніду $Fe(CN)_6^{4-}$ на рухомому платиновому електроді при 0,7...1,0В використовується для амперометричного титрування Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} та інших катіонів. В методиках амперометричного титрування часто використовують осадження органічними реагентами: 8 – оксіхіноліном, купферомом, диметилгліоксимом та ін., причому титрування можна проводити як за струмом відновлення катіону, так і за струмом органічного реагента.

Якщо в розчині присутні два іони, що здатні утворювати малорозчинні сполуки з титрантом, і їхні ДР відрізняються суттєво, а електрохімічні властивості системи дозволяють отримати криву титрування з двома перегинами, то стає можливим амперометричне титрування кожного компонента в одному розчині без попереднього хімічного розділення. Так титрують, наприклад, суміш ніколу та купруму рубіанводневою кислотою.

Широко використовується в амперометричному титруванні реакція утворення етилендіамінтетраацетатних комплексів різних елементів. За допомогою цієї реакції визначають десятки катіонів, здатних до електрохімічного відновлення в умовах аналізу: Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} та ін. При зміні рН створюються умови для титрування цим методом декількох катіонів і таким чином аналізувати суміші катіонів без їх хімічного розділення. Так титрують, наприклад, розчин, що містить бісмут і цинк: при рН 1,0..2,0 визначають бісмут, потім при рН 4,7...5,0 – цинк. Розроблені також методики амперометричного титрування, що базуються на анодному окисненні ЕДТА на платиновому мікроелектроді.

При амперометричному титруванні з використанням реакцій окиснення-відновлення в якості титрантів використовують $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2 та ін. – для визначення відновників; $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ та ін. – для визначення окисників. Практичне застосування знайшли також деякі органічні реагенти – хлорамін Б як окисник, аскорбінова кислота як відновник та інші речовини. Якщо в розчині присутні два окисника або два відновника з окисно-відновними потенціалами, що суттєво відрізняються, можливе послідовне амперометричне титрування обох компонентів без попереднього хімічного розділення. При цьому можливе титрування як без змінення потенціалу електроду, так і з зміненням потенціалу при переході від одного компонента до другого.

Амперометричне титрування суміші іонів

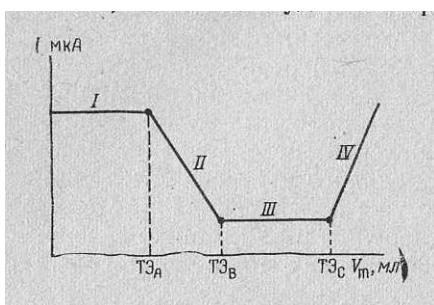


Рисунок 4.17 -Крива амперометричного титрування суміші йонів

В деяких випадках методом амперометричного титрування, особливо з індикатором, можна визначити в розчині декілька йонів. Нехай якийсь органічний реагент X реагує з йонами А,В,С, причому йони А і С полярографічно неактивні, а а потенціал на півхвилі В менший за потенціал на півхвилі X. При цьому між добутками розчинності указаних сполук існує залежність:

$$ДР_{AX} < ДР_{BX} < ДР_{CX}$$

Установивши при титруванні потенціал, що відповідає відновленню В, отримаємо граничний струм цього йону. При титруванні спочатку буде відбуватися утворення AX і

граничний струм В змінюватися не буде (рис.4.17, ділянка I). Коли А буде повністю відтитровано, почнеться осадження В, струм при цьому буде зменшуватися майже до нуля (ділянка II на кривій титрування). Коли В буде відтитровано. Почнеться титрування С, але струм на цій ділянці кривої (III) змінюватися не буде. Нарешті, коли С буде відтитровано, надлишок доданого Х буде відновлюватися і давати ділянку IV на кривій титрування.

Практичне застосування полярографічного методу

Метод застосовують для визначення багатьох металів. Кадмій, кобальт, мідь, свинець, манган, нікол, цинк, ферум, бісмут, уран, ванадій та багато інших можуть бути визначені в рудах, концентратах, сплавах та інших природних і технічних об'єктах. При потенціалах напівхвилі, що відрізняються не менш ніж на 0,10 В, можливе кількісне визначення декількох елементів без попереднього розділення. Суттєве практичне значення має вольт-амперометричне визначення хромат-, іодат-, молібдат-іонів і деяких інших, а також багатьох органічних сполук: альдегідів, кетонів, азо- і нітросполук і т.д. Широко застосовується полярографічний метод для аналізу біологічно важливих матеріалів: крові, сировотки і т.д.

Інтенсивно розвиваються також сучасні вольтамперометричні методи: осцілографічні, інверсійні, імпульсні, із застосуванням перемінного струму і т.д.

Амперометричне титрування застосовують для визначення катіонів і аніонів в різних технічних і природних об'єктах, мінеральній сировині і продуктах її переробки, природних водах, промислових розчинах, продуктах металургії і т.д., а також в аналізі багатьох органічних речовин.

Використання реакцій різних типів (осадження, комплексоутворення і окиснення-відновлення) дозволяє добирати умови амперометричного титрування для більшості елементів періодичної системи. Значно розширилися можливості амперометричного титрування у зв'язку із застосуванням органічних реагентів, аналітичні переваги яких (селективність, чутливість) добре відомі. Багато з них здатні до електрохімічних перетворень на електродах, що ще більше підвищує їх цінність, тому що дозволяє проводити амперометричне титрування за струмом титранта. Для амперометричного титрування характерні експресність, його можна проводити в розведених розчинах

(до 10^{-5} моль/дм³ і менше) і аналізувати каламутні та забарвлені розчини.

Загальна характеристика методу

Полярографічний метод достатньо універсальний і може бути застосований для широкого кола об'єктів. Основними перевагами є швидкість аналізу, можливість визначення декількох речовин в суміші без попереднього розділення, достатньо висока точність. Похибка полярографічного аналізу у звичайних умовах становить ± 2 для розчинів концентрації порядку 10^{-3} -- 10^{-4} моль/дм³ і близько ± 5 для більш розведених. При поєднанні вольтамперометрії з методами екстрації, хроматографії і т.д. межа виявлення знижується ще більше.

Амперометричне титрування характеризується більш високою точністю і більш високою чутливістю, ніж методи прямої вольтамперометрії. Апаратне оздоблення установок амперометричного титрування нескладне, особливо прості установки з двома індикаторними електродами.

Розділ 3 Хроматографія

Лекція 45 Теоретичні основи методу

1 Сутність методів

2 Класифікація хроматографічних методів

3 Сутність іонообмінної хроматографії. Типи іонообмінних смол, їх підготовка до роботи.

1 Сутність хроматографічних методів

Хроматографічний метод аналізу розроблений російським ботаніком М. С. Цветом в 1903 р. У перших ж роботах за допомогою цього методу М. С. Цвет установив, що зелений пігмент рослин, що вважався однорідним, хлорофіл насправді складається з декількох речовин. При пропущенні екстракту зеленого листа через колонку, заповнену порошком крейди, і промиванні петролейним ефіром він одержав кілька забавлених зон, що з безсумнівною говорило про наявність в екстракті декількох речовин. Згодом це було підтверджено іншими дослідниками. Цей метод він назвав хроматографією (від грец. хроматос - колір), хоча сам же вказав на можливість розділення й безбарвних речовин. Помітний розвиток хроматографічних методів почався в 30-і роки, коли виникла гостра потреба в новому методі розділення сумішей і очищення речовин, що розкладаються при нагріванні. Хроматографія продовжує бурхливо розвиватися й у цей час, і є одним з найбільш перспективних методів аналізу.

Хроматографію можна визначити як процес, заснований на багаторазовому повторенні актів сорбції й десорбції речовини при переміщенні її в потоці рухомої фази уздовж нерухомого сорбенту.

Речовина рухомої фази безупинно вступає в контакт із новими ділянками сорбенту й частково сорбується, а сорбована речовина контактує зі свіжими порціями рухомої фази й частково десорбується. При постійній температурі адсорбція збільшується з ростом концентрації розчину або тиску газу. Залежність кількості поглиненої речовини від концентрації розчину або тиску газу при постійній температурі називають ізотермою адсорбції. Т Математично ця залежність може бути виражена рівнянням Ленгмюра:

$$n = n_{\max} \frac{bc}{1+bc}$$

де n - кількість адсорбованої речовини при рівновазі; n_{\max} - максимальна кількість речовини, що може бути адсорбована на даному адсорбенті; b - постійна; c - концентрація.

2 Класифікація хроматографічних методів

Різні методи хроматографії можна класифікувати по агрегатному стану фаз, способу їх відносного пересування, апаратурному оформленню процесу і т.д. По агрегатному стану фаз хроматографічні методи зазвичай класифікують наступним чином:

Нерухома фаза	Рухома фаза	
	газоподібна	рідинна
Тверда	Газо-адсорбційна хроматографія Розподільча газо-рідинна хроматографія	Рідинно-адсорбційна колоночна, тонкошарова, іонообмінна, осадова хроматографія Розподільча рідинно-рідинна хроматографія

По способу відносного пересування фаз розрізняють фронтальну проявлювальну, або елюентну, і витиснювальну хроматографію.

Фронтальний метод. Це найпростіший за методикою варіант хроматографії. Він полягає в тому, що через колонку з адсорбентом безупинно пропускають аналізовану суміш, наприклад, компонентів А і В у розчиннику Solv. У розчині, що витікає з колонки,

визначають концентрацію кожного компонента й будують графік у координатах «концентрація речовини - об'єм розчину, що пройшов через колонку». Цю залежність звичайно й називають хроматограмою або вихідною кривою (рис. III.1). Внаслідок сорбції речовин А і В спочатку з колонки буде витікати розчинник Solv, потім розчинник і компонент А, який менше сорбується, а потім і компонент В, таким чином, через якийсь час склад розчину при проходженні через колонку мінятися не буде. Фронтальний метод використовується порівняно рідко. Він застосовується, наприклад, для очищення розчину від домішок, якщо вони сорбуються істотно краще, ніж основний компонент, або для виділення із суміші речовини, що найгірше сорбується.

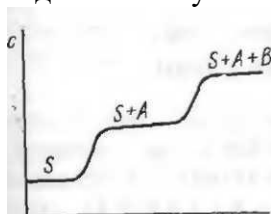


Рисунок III.1 - Вихідна крива фронтального аналізу

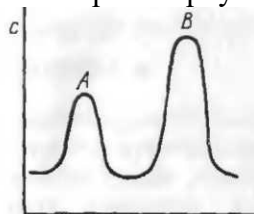


Рисунок III.2 - Вихідна крива елюентного аналізу

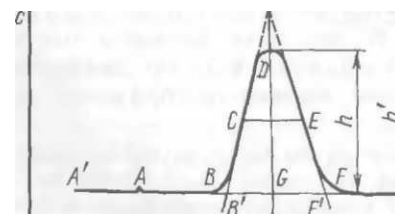


Рисунок III.3- Хроматограма, її основні характеристики

Проявлювальний (елюентний) метод. При роботі цим методом в колонку вводять порцію аналізованої суміші, що містить компоненти А і В у розчиннику Solv, і колонку безупинно промивають газом-носієм або розчинником Solv. При цьому компоненти аналізованої суміші розділяються на зони: речовина В, що добре сорбується, займає верхню частину колонки, а компонент А, який гірше сорбується, буде займати нижню частину. Типова вихідна крива зображена на рис. III.2.

У газі або розчині, що витікає з колонки, спочатку з'являється компонент А, далі - чистий розчинник, а потім компонент В. Чим більше концентрація компонента, тим вище пік і більше його площа, що становить основу кількісного хроматографічного аналізу. Елюентний метод дає можливість розділяти складні суміші, він найбільш часто застосовується в практиці. Недоліком методу є зменшення концентрації вихідних розчинів за рахунок розведення розчинником (газом-носієм).

Витиснювальний метод. У цьому методі аналізовану суміш компонентів А і В у розчиннику Solv вводять в колонку і промивають розчином речовини D (витискувач), що сорбується краще, ніж кожний з компонентів аналізованої суміші. Концентрація розчину при хроматографуванні не зменшується на відміну від елюентного методу. Істотним недоліком витиснювального методу є часте накладення зони однієї речовини на зону іншої, оскільки зони компонентів у цьому методі не розділені зоною розчинника.

3 Сутність іонообмінної хроматографії. Типи іонообмінних смол, їх підготовка до роботи.

Іонообмінна хроматографія заснована на зворотному стехіометричному обміні іонів, що перебувають у розчині, на іони, що входять до складу іонообмінника. Хоча явище, відоме в цей час як іонний обмін, фактично було відомо із середини минулого століття, широке застосування іонообмінних процесів у практиці почалося після створення синтетичних іонообмінників - так званих іонообмінних смол або іонітів. Іонообмінники, що використовувалися раніше - природні іонообмінники (різні алюмосилікати й інші сполуки) - не мали достатню відтворюваність властивостей, не були хімічно стійкими й т.д. і тому істотного практичного значення не мали.

Синтетичні іонообмінники, що застосовуються в сучасності, позбавлені багатьох недоліків, властивих природним іонообмінникам, і володіють рядом важливих переваг - вони мають високу обмінну ємність і відтворені іонообмінні й інші властивості, стійкі до дії кислот і основ, не руйнуються в присутності багатьох окисників і відновників і т.д.

Зазвичай синтетичний іонообмінник являє собою високополімер, як наприклад полістирол, що містить різні функціональні групи, які й визначають найбільш характерні властивості смол. Відомі також синтетичні неорганічні іоніти, наприклад різні пермутити, активований оксид алюмінію, гелі на основі сполук заліза або сполук цирконію й т.д. Однак органічні іонообмінні смоли мають набагато більше практичне застосування.

Типи іонообмінних смол

Залежно від знака розряду функціональних груп іонообмінні смоли є катіонітами або аніонітами. Катіоніти містять кислотні функціональні групи [$-\text{SO}_3^-$; $-\text{COO}^-$; $-\text{PO}_3^-$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$], тому каркас катіоніта, що несе фіксовані негативні заряди, заряджений негативно. Негативні заряди каркаса компенсуються позитивними зарядами противіонів, так що в цілому катіоніт залишається електронейтральним. Однак противіони, у цьому випадку катіони, на відміну від функціональних груп каркаса мають рухливість і можуть переходити в розчин в обмін на еквівалентну кількість іонів з розчину. Цей обмін приводить до встановлення рухливої рівноваги між іонами, що перебувають у фазі смоли, і іонами в розчиннику. Найпоширенішими катіонітами є сульфокислоти, утворені сульфованими продуктами сополімеризації стиролу й дівінілбензола. Це вітчизняні смоли КУ-2, СДВ-3 і ін., іноземні дауекс-50, амберліт IR-120 і ін. Сульфокатіоніти характеризуються високою хімічною стійкістю й механічною міцністю, великою швидкістю встановлення іонообмінної рівноваги.

Функціональними групами каркаса аніонітів є четвертинні $-\text{NR}_3^+$, третинні $-\text{NR}_2\text{H}^+$ або первинні $-\text{NH}_3^+$ амонієві, піридинові або інші основи, а в якості рухливих противіонів виступають аніони. Аніонообмінні смоли отримують також шляхом проведення реакцій полімеризації або поліконденсації з використанням різних аміносполук (фенілендіаміна, поліетиленполіаміна й т.п.), формальдегіду й ін. Так були отримані аніоніти АН-1, АН-2Ф, амберліт.

Лекція 46,47 Адсорбційна хроматографія

- 1 Сутність адсорбційної хроматографії
- 2 Газова та рідинна хроматографія
- 3 Адсорбційна здатність іонів.
- 4 Техніка проведення розділення сумішей іонів за допомогою колонок
- 4 Хроматограма, її розшифровка.

Газова і рідинна адсорбційна хроматографія заснована на теорії адсорбції з розчину. Адсорбційна рівновага між розчином і адсорбентом підкоряється рівнянню ізотерми адсорбції Ленгмюра, в області розведених розчинів ізотерма лінійна. Селективність адсорбції залежить від природи сил взаємодії між речовиною, що адсорбується, й адсорбентом. Ефективність хроматографічної колонки залежить, головним чином, від процесів дифузії й мас-сопередачі в обох фазах.

У сучасній хроматографії широко застосовуються поверхнево-пористі адсорбенти (ППА). Це тверді сферичні зерна, що не володіють пористістю, на поверхню яких нанесений тонкий шар адсорбенту з високою пористістю товщиною приблизно 1 мкм. У цих адсорбентів немає глибоких пор, що призводить до значного збільшення ефективності колонки. Застосування поверхнево-пористих адсорбентів дозволило також значно підвищити швидкість рідинної адсорбційної хроматографії.

Останнім часом великий інтерес викликає рідинна хроматографія при високих тисках, що дозволяє проводити складні розділення

Основні вузли приладів рідинної хроматографії

В рідинній адсорбційній хроматографії основними вузлами хроматографічної установки є дозатор, колонка і детектор.

Колонки й дозатори. Вибір оптимальної довжини й внутрішнього діаметру колонки є компромісним, тому що доводиться враховувати селективність і ефективність колонки, тривалість аналізу, зручність роботи й інші фактори. Враховується, наприклад, що критерій розділення збільшується пропорційно лише кореню квадратному з довжини колонки, а тривалість аналізу пропорційна її довжині. Зменшення діаметра колонки викликає труднощі в її заповненні, а збільшення діаметра призводить до зменшення швидкості руху рухливої фази. У рідинній адсорбційній хроматографії використовуються колонки довжиною від 15...20 см до 1,5...2,0 м і не більше 10 м з внутрішнім діаметром 1...6 мм і не більше 12 мм. Виготовляються колонки з товстостінного скла або нержавіючої сталі й щільно й рівномірно заповнюються адсорбентом. При щільному заповненні створюються умови для більш постійної швидкості потоку рідини.

До адсорбентів у сучасній рідинній адсорбційній хроматографії пред'являються вимоги не тільки селективності й ефективності, але й високої швидкості хроматографування, що визначається, головним чином, структурою поверхні. Відмінними структурними властивостями володіють поверхнево-пористі адсорбенти (ППА), у яких більша механічна міцність і відсутні глибокі пори. Як активний шар на поверхню скляних кульок у ППА наносять силікагель, оксид алюмінію або деякі полімери. Для сучасної високошвидкісної рідинної адсорбційної хроматографії це найбільш підходящий адсорбент. Застосовують також об'ємно-пористі дрібнозернисті адсорбенти на основі силікагелю, алюмогелю й інших речовин.

Певні вимоги пред'являються до рухливої фази - розчиннику. Розчинник у рідинній адсорбційній хроматографії повинен добре розчиняти всі компоненти аналізованої суміші, мати хімічну інертність стосовно розчинених речовин, адсорбенту й кисню повітря, бути малов'язким, не містити домішок, не викликати відхилень у роботі детектора й бути доступним.

Хоча ізотерми адсорбції розчинених речовин, як і газів, описуються тим самим рівнянням Ленгмюра, все-таки процес адсорбції з розчину ускладнюється участю розчинника. Рухлива фаза часто бере участь в адсорбційному процесі й, таким чином, може впливати на селективність колонки. Ця особливість рідинної адсорбційної хроматографії дуже важлива, тому що відкриває ще одну можливість регулювання хроматографічного процесу й вибору оптимальних умов розділення.

Для елюювання суміші звичайно застосовують не індивідуальні розчинники, а розчин одного або декількох речовин у розчиннику, що сам адсорбується слабо, введені ж речовини адсорбуються сильніше декількох, а можливо й всіх компонентів аналізованої суміші. Склад рухливої фази можна змінювати так, що її витиснювальна здатність буде безупинно зростати. Це градієнтна хроматографія.

Процес рідинної адсорбційної хроматографії йде під високим тиском. Введення проби в колонку, в основному, здійснюється за допомогою шприца через гумову прокладку, що самоущільнюється, і за допомогою кранів. За допомогою шприца об'єм проби легко регулюється й проба може бути подана безпосередньо на насадку, однак при високих тисках метод стає непридатним через нещільності у поршні шприца. Система із кранами дозволяє працювати при високих тисках і може бути автоматизована.

Детектори. Для визначення концентрації речовини на виході з хроматографічної колонки можна або послідовно відбирати окремі проби і їх потім аналізувати, або проводити безперервний аналіз. Методика безперервного аналізу з автоматичним записом концентрацій має безперечні переваги. Створення чутливих детекторів безперервної дії в значній мірі обумовило сучасний рівень рідинної адсорбційної хроматографії і її успіхи в розділенні складних багатокомпонентних сумішей. Практичне застосування знайшли детектори, що реагують на властивості розчину, розчиненої речовини й на властивість речовини після видалення розчинника.

Рефрактометричний детектор безупинно вимірює різницю показників заломлення між чистим розчинником і розчином після проходження колонки. Чутливість детектора досягає 3 мкг/см³. Він універсальний, однак для одержання надійних даних необхідно досить тонке термостатування ($\pm 0,001$ °C).

Спектрометричні детектори засновані на застосуванні закону Бугера - Ламберта - Бера. Звичайно використовується світло поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра, рідше в інфрачервоній.

У детекторах транспортного типу розчин після хроматографічної колонки попадає на транспортну стрічку, що безупинно рухуючись подається в піч, де відбувається випаровування елюента. Залишок на стрічці переноситься в реактор, де перетворюється в летку сполуку, що далі аналізується методами газової хроматографії.

Якісний і кількісний аналіз

У рідинній адсорбційній хроматографії, як і в газовій, ідентифікація речовин здійснюється по характеристиках утримання, а кількісний аналіз заснований на вимірі висоти або площі хроматографічного піка (рис.ІІІ.3). Використовується також аналіз фракцій розчину після хроматографічної колонки різними хімічними або фізико-хімічними методами.

Рідинна адсорбційна хроматографія часто застосовується в органічній хімії: у технології й аналізі. Цим методом досить успішно вивчають, наприклад, склад нафти, гасу, вуглеводнів, ефективно розділяють транс- і цис-ізомери, алкалоїди й т.д. Особливо велику роль вона зіграла в розробці методів розділення, аналізу й дослідження нелетких і нестабільних сполук. Дуже ефективно застосування рідинної хроматографії при високому тиску для розділення неполярних сполук і сполук із середньою полярністю.

Лекція 48 Розподільвальна хроматографія

- 1 Сутність розподільвальної хроматографії
- 2 Паперова хроматографія, її різновиди
- 3 Якісний та кількісний аналіз паперових хроматограм
- 4 Тонкошарова хроматографія, її переваги та область застосування

1 Сутність розподільвальної хроматографії

В методі розподільчої хроматографії розділення речовин базується на різниці в коефіцієнтах розподілення речовин, що хроматографуються, між двома фазами, які не змішуються.

Розподільча хроматографія може бути проведена на колонці, на папері – паперова хроматографія або в тонкому шарі сорбенту – тонкошарова хроматографія (ТШХ)

В даному методі колонку заповнюють носієм-речовиною, індиферентною до досліджуваних речовин і розчиннику, що застосовується. Носіями є ті ж речовини, що і в адсорбційній хроматографії: силікагель, активоване вугілля, оксид алюмінію і т.п.

Носій в колонці обробляється нерухливим розчинником. Цей розчинник, адсорбуючись на поверхні носія, утворює на ньому поверхневу рідинну плівку. Після насичення носія нерухливим розчинником крізь колонку пропускають інший розчинник з розчиненою в ньому аналізованою сумішшю.

Рухливий і нерухливий розчинники добирають в залежності від природи носія і його полярності. Якщо носієм є гідрофільна речовина, то нерухливим розчинником буде вода, рухливим – органічний розчинник. Якщо носій – гідрофобна речовина, то в якості нерухливих розчинників застосовують неполярні органічні речовини (бензол, гас і ін.), а в якості рухливих – полярні органічні сполуки і воду.

Якщо компоненти суміші мають різну розчинність в рухливому і нерухливому розчинниках –різний коефіцієнт розподілення K , то ці речовини рухаються в колонці з різною швидкістю.

$$K = \frac{C_{рухл.}}{C_{нерух.}}$$

Найлегше вимивається компонент з найбільшим коефіцієнтом розподілення. Цей компонент знаходиться в перших порціях елюата. Навпаки, компонент, що має найменший коефіцієнт розподілення, рухається з найменшою швидкістю і опиниться в останніх порціях елюата. Якщо в колонці відбувається лише розподіл аналізованих компонентів між рухливим і нерухливим розчинниками, то отримані зони будуть достатньо чіткі і відокремлені одна від одної. Якщо ж, крім цього, відбувається адсорбція деяких компонентів речовиною-носієм, то чіткі зони часто не утворюються і розділення компонентів не відбувається.

Методика розподільчої хроматографії майже не відрізняється від методики адсорбційного розділення.

2 Паперова хроматографія, її різновиди

Крім звичайних носіїв, використовуваних для заповнення колонок, у розподільній хроматографії застосовують специфічний носій, що дозволяє обходитися взагалі без колонки. Таким носієм є спеціальний хроматографічний папір, а методика, заснована на її застосуванні, одержала назву розподільної хроматографії на папері або розподільній паперовій хроматографії (рис.ІІІ.4). Багато в чому вона подібна із хроматографією в тонкому шарі (ТШХ).

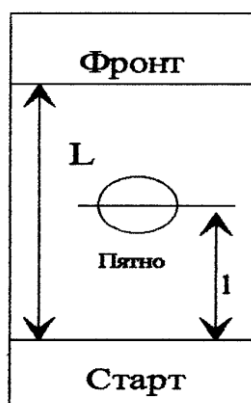


Рисунок ІІІ.4 - Паперова хроматограма

Хроматографічний папір повинна бути хімічно чистим, нейтральним, інертним стосовно компонентів розчину й рухливого розчиннику й бути однорідним по щільності. Мають значення також такі властивості, як структура молекул целюлози в папері, здатність до набухання, орієнтація волокон й інші, що впливають на швидкість руху розчинника й на інші характеристики процесу.

В атмосфері водяних парів папір поглинає значну кількість вологи (до 20...25 % своєї маси), тому коли нерухливою рідкою фазою є вода, ніякого додаткового зволоження паперу не роблять. При виборі як нерухливої фази деяких органічних речовин, гідрофільний папір перетворюють у гідрофобний, просочуючи її розчинами різних гідрофобних речовин (парафіну, рослинної олії й ін.).

В обраних розчинниках компоненти проби повинні мати різну розчинність, інакше розділення взагалі не відбудеться. У розчиннику, що є рухливою фазою, розчинність кожного компонента повинна бути меншою, ніж у розчиннику нерухливої фази, але все-таки становити цілком помітне значення. Це обмеження пов'язане з тим, що якщо розчинність речовини буде дуже велика, речовина буде рухатися разом із фронтом розчинника, а якщо розчинність буде дуже мала, речовина залишиться на початковій лінії.

Для розділення водорозчинних речовин як рухливу фазу звичайно беруть органічний розчинник, а в якості нерухливої - воду. Якщо речовина розчинна в органічних розчинниках, вода використовується вже як рухлива фаза, а органічний розчинник є нерухливою фазою. Це так званий метод звернених фаз.

До розчинників звичайно пред'являються наступні вимоги: розчинники рухливої й нерухливої фаз не повинні змішуватися, склад розчинника в процесі хроматографування не повинен змінюватися, розчинники повинні легко видалятися з паперу, бути недефіцитними й нешкідливими для людини.

Індивідуальні розчинники в розподільній хроматографії використовують відносно рідко. Частіше для цієї мети вживають суміші речовин, наприклад бутилового або амілового спирту з метиловим або етиловим, насичені водяні розчини фенолу, крезолу й ін., суміші бутилового спирту з ацетатною кислотою, аміаком і т.д. Застосування різних сумішей розчинників дозволяє створювати найбільш сприятливі умови розділення.

3 Якісний та кількісний аналіз паперових хроматограм

Якісний склад проби в методі паперової розподільної хроматографії може бути встановлений або по специфічному забарвленню окремих плям на хроматограмі, або за числовим значенням R_f кожного компонента.

Кількісні визначення в паперовій хроматографії виконуються або за хроматографічними характеристиками (площі плями на хроматограмі й інтенсивності його забарвлення), або методом вимивання. Нерідко хроматограму розрізають на окремі частини по числу плям, кожен пляму обробляють відповідним екстрагентом і визначають кількість екстрагованої речовини будь-яким підходящим методом: фотометричним, полярографічним і т.д.

Методики, засновані на використанні хроматографічних характеристик, досить різноманітні. Кількість речовини можна визначити методом шкали, коли на одній і тій же хроматограмі одержують пляму розчину з невідомою концентрацією й плями декількох стандартів. Концентрацію досліджуваного розчину знаходять прямим порівнянням площі плями й інтенсивності його забарвлення у досліджуваного й стандартного розчинів.

Більш точним є метод, що базується на застосуванні градуального графіка $S - IgC$, де S - площа плями, C - концентрація. У зазначених координатах графік лінійний. Використовується також вимір інтенсивності забарвлення плями, що пропорційна концентрації.

4 Тонкошарова хроматографія, її переваги та область застосування

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ), що одержав у цей час широке поширення, був розроблений Н. А. Ізмайловим і М. С. Шрайбер ще в 1938 р. У методі ТШХ нерухлива тверда фаза тонким шаром наноситься на скляну, металеву або пластмасову пластинку. В 2...3 см від краю пластинки на стартову лінію вносять пробу аналізованої рідини й край пластинки занурюють у розчинник, що діє як рухлива фаза рідинної адсорбційної хроматографії. Під дією капілярних сил розчинник рухається уздовж шару сорбенту й з різною швидкістю переносить компоненти суміші, що призводить до їхнього просторового розділення.

Простіше всього ідентифікація речовини може бути проведена, якщо пляма визначуваної речовини має характерне забарвлення або визначувана речовина утворює на хроматограмі забарвлену пляму під дією спеціального реактиву. Однак число таких речовин, особливо органічних, невелике, тому метод має обмежене застосування.

Найбільш загальний підхід до якісного аналізу базується на значеннях R_f . Хроматографічна рухливість є чутливою характеристикою речовини, однак вона істотно залежить від умов визначення. Ці труднощі переборюються шляхом проведення досліду в строго фіксованих стандартних умовах, які регламентують розмір пластин, товщину шару сорбенту, об'єм проби, довжину шляху фронту розчинника й інші фактори. При дотриманні стандартних умов виходять відтворювані значення R_f , які можна

використовувати в аналітичних цілях при порівнянні з табличними, якщо вони отримані в тих же умовах досліду.

Самим надійним є «метод свідків», коли на стартову лінію поруч із пробою наносяться індивідуальні речовини, що відповідають передбачуваним компонентам суміші. Вплив різних факторів на всі речовини буде однаковим, тому збіг R_f компонента проби й одного зі свідків дає підстави для ототожнення речовин з урахуванням можливих накладень. Розбіжність R_f інтерпретується більш однозначно: воно вказує на відсутність у пробі відповідного компонента.

Кількісні визначення в ТШХ можуть бути виконані або безпосередньо на пластинці, або після видалення речовини з пластинки. При безпосередньому визначенні на пластинці вимірюють тим або іншому методом площа плями (наприклад, за допомогою міліметрової кальки) і по заздалегідь побудованому градувальному графіку знаходять кількість речовини.

Застосовують також пряме спектрофотометрування пластинки за допомогою спектроденсітометрів. Для кількісних розрахунків також попередньо будують градувальний графік, використовуючи оптичну щільність у центрі плями.

Найбільш точним вважається метод, у якому речовина після розділення видаляється з пластинки й аналізується спектрофотометричним або іншим методом. Видалення речовини з пластинки звичайно роблять механічним шляхом, хоча іноді застосовують вимивання підходящим розчинником.

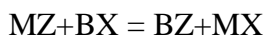
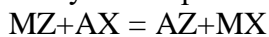
Лекція 49 Осадова хроматографія

- 1 Сутність осадової хроматографії
- 2 Носії та осаджувачі, вимоги до них
- 3 Аналіз осадових хроматограм.

1 Сутність осадової хроматографії

Осадову хроматографію використовують для розділення речовин, що мають різну розчинність осадів. Колонки для осадової хроматографії складаються з суміші носія і осаджувача. В якості носія застосовують високодисперсні речовини, що забезпечують хорошу фільтруємість розчину крізь їхній шар і індіферентні до осаджувача і розчина, що хроматографується. Осаджувачами є речовини, здатні реагувати з аналізованим розчином з утворенням осадів різної розчинності. Носій механічно розтирають з осаджувачем, потім пропитують розчином осаджувача і висушують (сухі колонки) або пропитують розчином осаджувача, не висушуючи (вологі колонки).

Якщо крізь таку колонку пропускають суміш речовин AX і BX, які утворюють з осаджувачем MZ осаді AZ і BZ, то процес осадної хроматографії можна виразити наступними рівняннями:



Сполуки AZ і BZ, що утворилися в результаті реакції, підлягають закону розчинності малорозчинних речовин. Відношення концентрації катіонів $[A^+]$ і $[B^+]$ в насиченому розчині буде дорівнювати відношенню добутків розчинності осадів, що утворилися:

$$\frac{[A^+]}{[B^+]} = \frac{DPAZ}{DPBZ}$$

Очевидно, що якщо сіль BZ менш розчинна, ніж сіль AZ, то вона буде випадати в осад доти, доки відношення концентрацій йонів $[A^+]$ і $[B^+]$ в розчині не буде дорівнювати

відношенню добутоків розчинності обох солей. На хроматографі двох осадів в верхній зоні відкладається осад, що має меншу величину розчинності, в нижній зоні виділяється осад з великою величиною розчинності. Аналогічна картина спостерігається і при розділенні сумішей аніонів. Порядок розташування осадів в хроматографі визначається розчинністю осадів, що утворюються.

2 Носії та осаджувачі, вимоги до них

В якості осаджувачів застосовують реагенти, що дають малорозчинні осадки з досліджуваними речовинами. Наприклад, для розділення аніонів можна використовувати в якості осаджувача сіль Ag_2SO_4 . При пропусканні крізь такий осаджувач розчину, що містить йони Cl^- і CrO_4^{2-} , випадають осадки: білий AgCl у верхній зоні і оранжевий Ag_2CrO_4 в нижній зоні.

По розчинності малорозчинні осадки можна розташувати в ряд, який дозволяє вибрати осаджувач для розділення катіонів. Наприклад, ряд гідроксидів:



тобто в цьому випадку в якості осаджувача може виступати гідроксид алюмінію

Для ряду сульфідів



хорошим осаджувачем буде алюміній або натрій сульфід і т.д.

3 Аналіз осадкових хроматограм.

Якщо отримана осадкова хроматографа (рис. III.5) безбарвна або слабо забарвлена (нехарактерне забарвлення), то для виявлення речовин хроматографа проявляють. Проявниками в осадковій хроматографії є органічні реагенти – комплексоутворювачі, а також деякі індикатори.

Аналіз безбарвних осадкових хроматограф можна провести в ультрафіолетовому світлі, якщо осадки, що утворилися флуоресціюють.

Кількісний аналіз можна виконати, вимиваючи отримані зони відповідним розчинником і використовуючи для подальшого аналізу любий підходящий метод аналізу. Можна скористатися залежністю висоти забарвленої зони від вмісту компонента: відповідний градувальний графік будують за рядом стандартних розчинів.

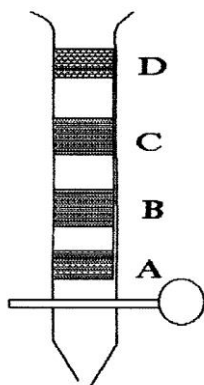


Рисунок III.5 - Хроматограма суміші речовин А,В,С,Д

Розділ 4 Інші сучасні методи аналізу

Лекція 51 Термічні методи аналізу.

1 Сутність методів, криві охолодження та нагрівання.

2 Термометричне титрування.

1 Сутність методів, криві охолодження та нагрівання.

Термічний метод створений М.С.Курнаковим. В даному методі використовують побудову і дослідження кривих охолодження і нагрівання досліджуваного об'єкта. Якщо при нагріванні або охолодженні досліджуваного об'єкта відсутні фазові перетворення, пов'язані з виділенням або поглинанням тепла, то криві змінення температури в часі ідуть плавно, без перегинів (рис. IV. 1, а). Якщо в системі відбуваються фазові перетворення, що супроводжуються виділенням або поглинанням тепла, то на кривій в залежності від характеру цих перетворень з'являються ділянки зі сталою температурою протягом деякого проміжку часу (крива 1, рис. IV. 1, б) або мають місце перегини кривої (крива 2, рис. IV. 1, б). По кривій 1 видно, що в охолоджуваному об'єкті мають місце два фазових перетворення, відповідно при температурах t_1 і t_2 . По кривій 2 видно, що в охолоджуваному об'єкті має місце фазове перетворення в інтервалі температур від t_1 до t_2 .

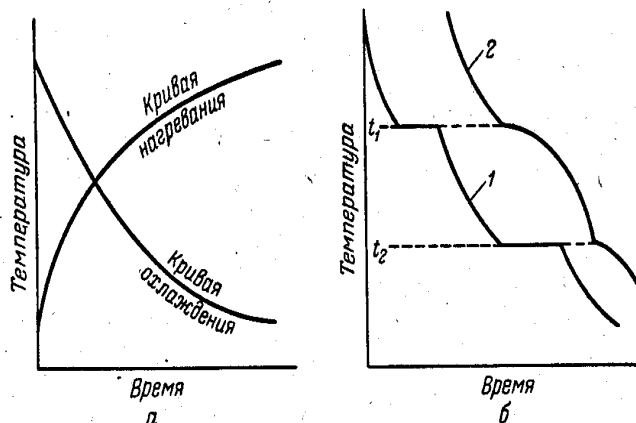


Рисунок IV. 1 – Криві нагрівання і охолодження

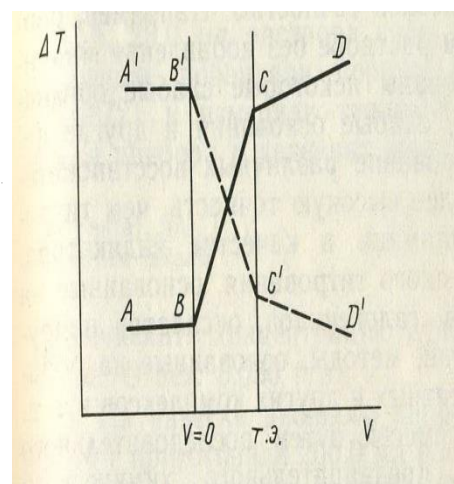


Рисунок IV.2-Криві термометричного титрування:

— р-ція екзотермічна;

-----р-ція ендотермічна

2 Термометричне титрування.

У перших роботах з термометричного титрування температуру вимірювали термометром Бекмана й після кожного додавання стандартного розчину систему витримували до досягнення термічної рівноваги. Стандартний розчин додавали з бюретки невеликими порціями кожні 5...10 хв, і в такий спосіб весь процес титрування тривав приблизно 1 годину. Цілком зрозуміло, що така методика не мала помітних переваг перед звичайними методиками титрометричного аналізу.

Практичне значення термометричного титрування значно зросло із застосуванням як датчики температури термісторів і використанням термостатованих поршневих бюреток або спеціальних пристроїв для автоматизованої подачі титранта в аналізований розчин.

Криві термометричного титрування показують змінення температури в ході титрування залежно від об'єму доданого титранта. Типовий графік зміни температури в ході титрування наведений на рис. IV.2. Відрізок АВ (або А'В'), що показує температуру системи перед початком титрування, іноді називають основною лінією; ВС (або В'С') характеризує змінення температури розчину в ході титрування, а відрізок CD (або С'D') показує змінення температури після досягнення точки еквівалентності С (або С', якщо реакція ендотермічна).

Практично одержувані криві в тій або іншій степені відрізняються від ідеалізованої, тому що експериментально вимірюваний тепловий ефект поряд зі зміною ентальпії в реакції титрування включає ефект розведення титранта, тепловиділення при перемішуванні розчину й т.д. Зміна температури при титруванні може бути викликана також різницею температур аналізованого розчину й титранта, виділенням теплоти при проходженні через термістор електричного струму й т.д. Не всі ці фактори діють негативно. Іноді температуру титранта спеціально встановлюють нижче або вище температури аналізованого розчину (залежно від знака теплового ефекту), щоб більш чітко фіксувати точку еквівалентності.

Лекція 52 Кінетичні методи аналізу.

1 Сутність методу

2. Основні прийоми кінетичних методів аналізу

1 Сутність методу

В кінетичних методах аналізу вимірюваною властивістю системи, на підставі якої роблять висновки про концентрацію речовини, є швидкість хімічної реакції. Нехай, наприклад, речовини А і В реагують між собою, утворюючи продукт реакції Х:



У початковий момент часу концентрації речовин А і В будуть дорівнювати, відповідно, а і b. Концентрація продукту реакції в цей момент, природно, буде дорівнювати нулю. У якийсь момент часу після початку реакції концентрація продукту, що утвориться, Х буде дорівнює x, а концентрації вихідних речовин будуть дорівнювати (a - x) і (b - x) відповідно. Швидкість хімічної реакції при даній температурі, як відомо, пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин і нерідко в степені, відмінній від одиниці:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

де k - константа швидкості реакції.

Дуже швидкі й дуже повільні реакції в хіміко-аналітичних цілях є малоприматними. Хоча важко встановити які-небудь тверді правила або критерії, що обмежують застосування тих або інших реакцій у кінетичних методах аналізу, все-таки деякі межі застосовності можна відзначити. Майже повсюдно прийнято вважати, що аналітична реакція (у кінетичних методах її часто називають індикаторною реакцією) повинна тривати не менш 1 хвилини і не більше 2 годин. Більш швидкі реакції, як правило, не застосовуються тому, що при використанні звичайного устаткування хіміко-аналітичної лабораторії швидкість таких реакцій важко виміряти з достатньою точністю. При наявності спеціального устаткування ці утруднення відпадають і відповідне обмеження знімається. Реакції, що тривають більше 2 годин, небажані через велику тривалість

аналізу. Оптимальним часом для виміру швидкості реакції вважається 10...15 хв. Зазначені межі в значній мірі умовні, оскільки можна в досить широких межах регулювати швидкість хімічної реакції, наприклад, зміною температури, концентрації реагуючих речовин або введенням у розчин каталізаторів (або інгібіторів).

Хоча в кінетичних методах аналізу, у принципі, можуть бути використані будь-які реакції, швидкість яких може бути виміряна досить точно, все-таки найбільше часто застосовуються так звані каталітичні реакції, швидкість яких залежить від концентрації каталізатора

2. Основні прийоми кінетичних методів аналізу

Кінетичні характеристики реакції пов'язані з концентрацією каталізатора. Очевидно, концентрація каталізатора може бути знайдена або безпосередньо по швидкості реакції, або за часом її протікання, або по концентрації продуктів, що утворюються. Залежно від того, яка властивість або яка характеристика реакції використовується для визначення концентрації, виділяють метод тангенсів, метод фіксованого часу, метод фіксованої концентрації.

Метод тангенсів. У методі тангенсів вимірюють швидкість реакції звичайно по зростанню концентрації одного із продуктів, що утворюються, і будують графік в координатах «концентрація речовини - час» або у координатах «тангенс кута нахилу - концентрація визначуваної речовини»

Графік у координатах «тангенс кута нахилу - концентрація визначуваної речовини» (звідси назва «метод тангенсів») звичайно лінійний. При аналізі невідомого розчину вимірюють швидкість реакції в тих же умовах, у яких вона визначалася для побудови градуовального графіку, визначають $\operatorname{tg} \alpha$ й по градуовальному графіку знаходять концентрацію аналізованого компонента C_x .

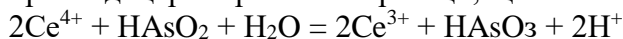
Для виміру поточної концентрації дуже зручні фотометричні методи, тому що оптична щільність розчину прямо пропорційна концентрації речовини. При побудові кінетичної кривої на осі ординат замість концентрації можна відкладати оптичну щільність: тангенс кута нахилу для побудови градуовального графіка можна обчислювати як dA/dt . Метод тангенсів з успіхом застосовується для різноманітних реакцій, по точності визначення він перевершує всі інші варіанти кінетичних методів.

Метод фіксованого часу. У методі фіксованого часу визначають концентрацію продукту реакції або концентрацію одного з учасників реакції за строго певний проміжок часу. Якщо, наприклад, продукт реакції забарвлений, через певний проміжок часу вимірюють оптичну щільність розчину. Можна побудувати градуовальний графік у координатах $C_k - x$, де C_k - концентрація визначуваної речовини (каталізатора), а x - концентрація продукту реакції, що утворився за фіксований відрізок часу. Цілком зрозуміло, що фіксований відрізок часу зберігається той самий як при побудові градуовального графіка, так і при аналізі невідомого розчину. Метод фіксованого часу, як видно, простіше методу тангенсів, однак по точності він йому уступає.

Метод фіксованої концентрації. У методі фіксованої концентрації вимірюють час, протягом якого концентрація продукту реакції або однієї з реагуючих речовин досягає певного, заздалегідь заданого значення. Цей метод по суті близький методу фіксованого часу. Градуовальний графік у методі фіксованої концентрації варто будувати в координатах $C_k - 1/t$ де C_k - визначувана концентрація, а t - час, необхідний для досягнення заданої концентрації продукту реакції. По точності метод фіксованої концентрації близький до методу фіксованого часу й уступає методу тангенсів.

Метод добавок. Цей метод має відомі переваги. Принципова сутність його вже розглядалася при викладі спектрального аналізу й фотометрії. При виконанні аналізу методом добавок необхідно провести два виміри: спочатку визначити швидкість реакції в аналізованому розчині, а потім швидкість реакції в цьому ж розчині з добавкою стандартного розчину.

Метод каталіметричного титрування. Сутність цього методу можна пояснити на прикладі церій-арсенітної реакції, що каталізується осмієм, рутенієм і йодидом:



Тому що йодид є каталізатором реакції церію з арсенітом швидкість цієї реакції буде зростати зі збільшенням концентрації йодида. Іони Ag^+ володіють інгібіторним ефектом, блокуючи каталізатор. При введенні в розчин іонів Ag^+ відбувається утворення AgI , і концентрація I^- падає, викликаючи відповідне зменшення швидкості церій-арсенітної реакції. При каталіметричному титруванні до аналізованого розчину, що містить йодид-іон I^- у церій-арсенітній суміші, декількома порціями додають титрований розчин AgNO_3 і визначають швидкість реакції. Точку еквівалентності знаходять по графіку в координатах об'єм розчину AgNO_3 - швидкість реакції, що характеризується кутовим коефіцієнтом dx/dt . Цим методом можна відтитрувати йодид у дуже розведених розчинах (10^{-6} моль/дм³ і менше).

Лекція 53 Радіометричні методи аналізу.

- 1 Методики аналізу, що базуються на вимірюванні радіоактивності.
- 2 Практичне застосування, загальна характеристика методу

1 Методики аналізу, що базуються на вимірюванні радіоактивності

Використання природної радіоактивності в аналізі

Елементи, що мають природну радіоактивність, можуть бути визначені по цій властивості кількісно. Це U, Th, Ra, Ac, K і ін., усього більше 20 елементів. Наприклад, калій можна визначити по його радіоактивності в розчині при концентрації 0,05 М. Визначення різних елементів по їхній радіоактивності звичайно роблять за допомогою градуовального графіка, що показує залежність активності від вмісту (%) визначуваного елемента або методом добавок.

Велике значення мають радіометричні методи в пошуковій роботі геологів, наприклад при розвідці родовищ урану

Активаційний аналіз

При опроміненні нейтронами, протонами й іншими частками високої енергії багато нерадіоактивних елементів стають радіоактивними. Активаційний аналіз заснований на вимірі цієї радіоактивності. Хоча в принципі для опромінення можуть бути використані будь-які частки, найбільше практичне значення має процес опромінення нейтронами. Застосування для цієї мети заряджених часток пов'язане з подоланням більш значних технічних труднощів, ніж у випадку нейтронів. Основними джерелами нейтронів для проведення активаційного аналізу є атомний реактор і так звані портативні джерела (радісвобериллієвий і ін.).

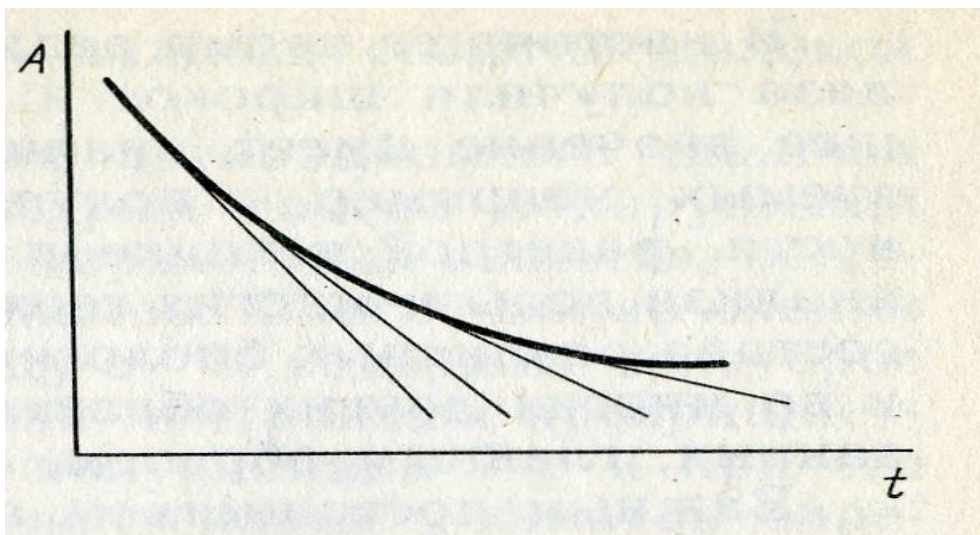


Рисунок IV.3 - Зменшення радіоактивності в часі.

Для одержання інформації про склад зразка якийсь час вимірюють його радіоактивність і аналізують отриману криву (рис. IV.3). При проведенні такого аналізу необхідно мати у своєму розпорядженні надійні дані про періоди напіврозпаду різних ізотопів, для того щоб провести розшифровку сумарної кривої.

На практиці звичайно використовують відносний метод аналізу, коли в однакових умовах опромінюють аналізований зразок і еталон з відомим вмістом обумовленого елемента, що істотно спрощує аналіз. У багатьох випадках зразок після опромінення переводять у розчин, роблять хімічне виділення компонентів, що цікавлять, шляхом екстракції, хроматографії, осадження або іншим методом і визначають активність продуктів розділення. Операції хімічного розділення значно розширюють можливість методу, підвищують селективність, однак це має реальне значення лише для ізотопів з не занадто малим періодом напіврозпаду.

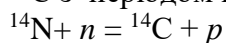
Іншим варіантом активаційного аналізу є метод γ -спектроскопії, заснований на вимірі спектра γ -випромінювання зразка. Енергія γ -випромінювання є якісної, а швидкість рахунку - кількісною характеристикою ізотопу. Виміри роблять за допомогою багатоканальних γ -спектро-метрів з напівпровідниковими лічильниками. Це значно більш швидкий і специфічний, хоча й трохи менш чутливий метод аналізу, ніж радіохімічний.

У теперішній час різні варіанти активаційного аналізу одержали широке й різноманітне застосування. Найбільше значення має аналіз речовин високої чистоти, що використовуються, наприклад, у напівпровідниковій і атомній промисловості, ракетній техніці й т.д. Він з успіхом застосовується для аналізу води й багатьох геохімічних об'єктів, для визначення складу різних біологічних і космохімічних матеріалів і в багатьох інших галузях науки й народного господарства, пов'язаних, головним чином, з новою технікою.

Важливою перевагою активаційного аналізу є його висока чутливість. З його допомогою може бути виявлено при сприятливих умовах до 10^{-13} ... 10^{-15} г речовини. У деяких спеціальних випадках вдавалося досягти ще більш високої аналітичної чутливості. Наприклад, з його допомогою контролюють чистоту кремнію й германія в промисловості напівпровідників, виявляючи вміст домішок до 10^{-8} ... 10^{-9} %. Такі вмісти ніяким іншим методом, крім активаційного, визначити неможливо. При одержанні важких елементів періодичної системи, таких, як менделевій і курчатовій, дослідникам вдавалося рахувати майже кожний атом отриманого елемента.

Основним недоліком активаційного аналізу є громіздкість джерела нейтронів, а також нерідко тривалість самого процесу одержання результатів.

Застосування активаційного аналізу дозволило вирішити багато геохімічних і загальнонаукових проблем, наприклад, пов'язаних із установленням віку мінералів і зразків органічного походження. Наприклад, добре відомий радіометричний спосіб визначення віку древніх предметів і виробів органічного походження заснований на тому, що в атмосфері в результаті ядерної реакції постійно утворюється радіоактивний вуглець ^{14}C з періодом напіврозпаду 5300 років:



Нейтрони генеруються в атмосфері при взаємодії космічного випромінювання з речовиною, а азот є складовою частиною атмосфери. Радіоактивний ^{14}C утворює радіоактивний $^{14}\text{CO}_2$, що вступає в біологічний кругооберт. Таким чином, речовини й організми, що беруть участь у цьому кругооберті (рослини, тварини й т.д.), будуть мати приблизно постійну радіоактивність, пропорційну вмісту ^{14}C . В організмах, які випадають із кругообертання в результаті загибелі, кількість радіоактивного ^{14}C не поповнюється і їхня активність зменшується. Таким чином, якщо виміряти активність якого-небудь древнього виробу (предмета з дерева, шкіри й т.д.), то, знаючи період напіврозпаду вуглецю ^{14}C і загальний вміст вуглецю в зразку, можна розрахувати проміжок часу, що пройшов з моменту загибелі організму. Цей проміжок буде характеризувати приблизний вік виробу. Аналіз цим методом дозволив уточнити дати багатьох важливих подій далекої стародавності.

Цікавим прикладом застосування активаційного аналізу є запропонований недавно швидкий спосіб виявлення вибухівки. Як відомо, як вибухові речовини, звичайно використовують різні нітросполуки. Спосіб виявлення заснований на тім, що вибухівка поряд з ^{14}N містить деяку кількість ^{15}N , який при опроміненні нейтронами перетворюється в ^{16}N . Цей ізотоп має період напіврозпаду 7 з і при його розпаді крім β -часток відбувається випускнення γ -квантів певної енергії. Поява β -квантів з енергією, характерною для розпаду ^{16}N після опромінення речовини нейтронами, є сигналом про наявність нітрогенвмісної речовини, можливо вибухівки. Дуже цінні результати дає активаційний аналіз у криміналістиці, судовій хімії й т.д.

Метод ізотопного розведення

Його ідею найкраще розглянути на конкретному прикладі. При визначенні свинцю методом ізотопного розведення в аналізованій розчин, що містить x г свинцю, вводять невелику відому кількість радіоактивного ізотопу Pb^* , в результаті чого розчин набуває активності A_0 . Якусь кількість отриманого розчину осаджують розчином сульфату й одержують m г осаду PbSO_4 з активністю A . Якщо радіоактивний ізотоп вводився в аналізований розчин без носія, то із пропорції

$$x - A_0 \\ mF - A \quad x = mF \cdot A_0 / A$$

де F – фактор перерахунку PbSO_4 на Pb .

Як видно, пропорційність активності ізотопу кількості обумовленого компонента дозволяє одержати точний результат і без досягнення повноти осадження, що є істотною перевагою методу ізотопного розведення.

Застосування методу ізотопного розведення припускає, що закон сталості ізотопного складу елементів дотримується, хімічні властивості радіоактивного й неактивного ізотопів нерозрізнені й реакції ізотопного обміну радіоізотопу з «третіми» компонентами суміші не відбуваються.

Метод ізотопного розведення відкриває нові можливості в аналізі складних сумішей і елементів, близьких за своїми хіміко-аналітичними властивостями. Наприклад, при аналізі сумішей цирконій - гафній або ніобій - тантал можна одержати чистий осад одного з компонентів, але осадження не буде повним. Якщо домогтися повного осадження, то отриманий осад буде забруднений елементом-аналогом. У методі

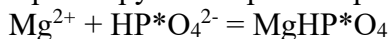
ізотопного розведення проводять неповне осадження й, використовуючи вимір активності, знаходять вміст аналізованого елемента з достатньою точністю. Аналогічний прийом використовується також при аналізі різних сумішей органічних речовин.

Для виділення аналізованого компонента в методі ізотопного розведення поряд з осадженням використовуються також екстракція, хроматографія й інші методи розділення, а для визначення кількості виділеного компонента застосовують спектральні, електрохімічні й інші методики.

Радіометричне титрування

При радіометричному титруванні індикаторами є радіоактивні ізотопи елементів. Наприклад, при титруванні фосфату магнієм в аналізованій розчин вводять невелику кількість фосфату, що містить радіоактивний Р*.

При титруванні протікає реакція



Зміну активності в ході цього титрування можна бачити на рис IV.4, а. Тут же показане графічне визначення точки еквівалентності (т.е.). До т.е. активність розчину буде різко зменшуватися, тому що радіоактивний $\text{HP}^*\text{O}_4^{2-}$ з розчину буде переходити в осад. Після т.е. активність розчину буде залишатися практично постійною й дуже невеликою.

Як видно з рис. IV.4, б, додавання гідрофосфату до розчину Mg^{2+} до т.е. практично не буде викликати збільшення активності розчину, тому що радіоактивний ізотоп Р* буде переходити в осад MgHP^*O_4 . Після т.е. активність розчину починає зростати пропорційно концентрації гідрофосфату.

Реакції радіометричного титрування повинні задовольняти вимогам, які звичайно висувають до реакцій титриметричного аналізу (швидкість і повнота протікання реакції, сталість складу продукту реакції й т.д.). Очевидною умовою застосовності реакції в даному методі є також перехід продукту реакції з аналізованого розчину в іншу фазу, для того щоб усунути перешкоди при визначенні активності розчину. Цією другою фазою часто є осад, що утвориться. Відомі методики, де продукт реакції екстрагується органічним розчинником. Наприклад, при титруванні багатьох катіонів дитизином у якості екстрагенту застосовують хлороформ або тетрахлорид карбону. Застосування екстракції дозволяє більш точно встановити точку еквівалентності, тому що в цьому випадку для її визначення можна вимірювати активність обох фаз.

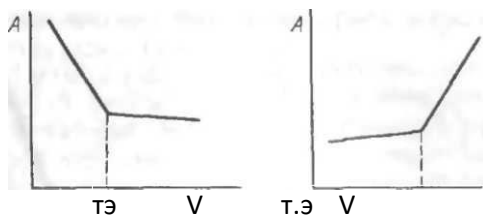


Рисунок IV.4 - Типи кривих радіометричного титрування

а - зміна активності розчину фосфату, що містить Р* при титруванні розчином Mg^{2+} ,
б- зміна активності розчину Mg^{2+} при титруванні фосфатом, що містить Р*

2 Практичне застосування, загальна характеристика методу

Застосування радіоактивності в аналітичній хімії досить різноманітне. Вимірювання радіоактивності широко застосовують в практиці виробничих лабораторій і у науково-дослідних цілях: для дослідження механізмів хімічних реакцій, визначення розчинності малорозчинних сполук, дослідження процесів розділення й для рішення багатьох інших завдань, включаючи визначення найважливіших фізико-хімічних констант (констант стійкості координаційних сполук, констант іонообмінних процесів і т.д.).

Основними перевагами аналітичних методів, заснованих на вимірі радіоактивного випромінювання, є низький поріг виявлення аналізованого елемента й широка універсальність. Радіоактиваційний аналіз має абсолютно найнижчий поріг виявлення серед всіх інших аналітичних методів (10^{-15} г). Перевагою деяких радіометричних методик є аналіз без руйнування зразка, а методів, заснованих на вимірі природної радіоактивності, - швидкість аналізу. Коштовна особливість радіометричного методу ізотопного розведення полягає в можливості аналізу суміші близьких по хіміко-аналітичним властивостям елементів, таких, як цирконій + гафній, ніобій + тантал і ін. Додаткові ускладнення в роботі з радіоактивними препаратами обумовлені токсичними властивостями радіоактивного випромінювання, які не викликають негайної реакції організму й тим самим ускладнюють своєчасне застосування необхідних заходів. Це підсилює необхідність строгого дотримання техніки безпеки при роботі з радіоактивними препаратами. У необхідних випадках робота з радіоактивними речовинами відбувається за допомогою так званих маніпуляторів у спеціальних камерах, а сам аналітик залишається в іншому приміщенні, надійно захищеному від дії радіоактивного випромінювання.

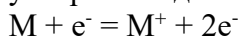
Лекція 54 Мас-спектрометричні методи аналізу

1 Сутність методу. Принципова схема мас-спектрометру.

2 Практичне застосування, загальна характеристика методу.

1 Сутність методу. Принципова схема мас-спектрометру.

Мас-спектральний аналіз заснований на здатності газоподібних іонів розділятися в магнітному полі залежно від відношення m/e , де m - маса, e - заряд іона. Іонізація молекул у газі відбувається під дією потоку електронів. Найбільш імовірними є процеси утворення однозарядних позитивних іонів:



Утворення двох- і більш високозаряджених іонів, а також захоплення електрона з утворенням негативних іонів є менш імовірними процесами. По величині m/e визначають масове число іона, а по інтенсивності відповідного сигналу судять про концентрацію іонів.

Принципова схема мас-спектрометра наведена на рис. IV.5. У камері аналізована речовина переводиться в газоподібний стан при тиску $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па. Режим роботи камери встановлюється залежно від того, важко- або легко летючі сполуки входять до складу аналізованого зразка. При аналізі газоподібних проб стадія випаровування, природно, відпадає. Далі молекулярний пучок іонізується. Нерідко для аналізу твердих проб застосовуються джерела з поверхневою іонізацією, у яких процеси випаровування й іонізації не розділені.

Іонізація молекулярного пучка газоподібної проби може бути викликана фотонами, іонами, електричним полем, електронним ударом і іншими способами. Найбільшого поширення в аналітичній практиці одержали прилади, у яких іонізація здійснюється електронним або іонним бомбардуванням проби або іскровим розрядом. Для іонізації електронним ударом використовується стабілізований пучок електронів, перпендикулярний потоку проби. Енергія електронів невелика й звичайно становить 10... 100 еВ. При бомбардуванні молекул або атомів електронами одночасно відбувається кілька процесів. В умовах мас-спектрального аналізу, як показує досвід, утворюються переважно позитивні однозарядні іони й частково іони з більш високим зарядом. Якщо енергія електронів, що бомбардують, досить велика, щоб викликати розрив хімічних зв'язків, відбувається фрагментація молекул і в потоці з'являються так звані іони-осколки.

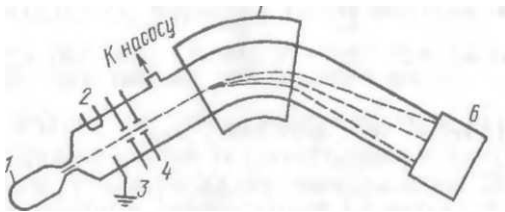


Рисунок IV.5 - Принципова схема мас-спектрометра:

1-газоподібна проба, 2 - катод, 3 - анод; 4 - прискорювальні пластинки, 5 - магнітне поле; 6 - детектор

Позитивно заряджені іони, що утворилися, проходять через прискорювальні пластини, різницю потенціалів між якими досить висока (кілька тисяч вольтів). Тут вони здобувають енергію eV , а їхня швидкість зростає до v . Енергія eV , мабуть, буде дорівнювати кінетичній енергії іонів $mv^2/2$, що залишають іонне джерело зі швидкістю v .
 $eV = mv^2/2$

Після прискорення в електричному полі іони під прямим кутом перетинають магнітне поле напруженістю H , піддаючись, таким чином, дії сили Hev , спрямованої перпендикулярно руху іона. Тому траєкторією руху іонів буде окружність радіуса r . Іони, що рухаються по радіусу r , попадають в детектор. Детектування іонів здійснюють фотографічним або електричним способом.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Якісний мас-спектрометричний аналіз заснований на вимірі маси іонів. Ідентифікація мас проводиться по положенню лінії на фотопластинці, що фіксують, вимірюючи відстань між лініями з відомою масою й аналізованою лінією.

Мас-спектри багатьох речовин вивчені досить докладно й складені спеціальні атласи. При використанні таких атласів урахується, наприклад, що двозарядний іон з масою 56 дає таку ж лінію в спектрі, як і однозарядний іон з масою 28, а також умови одержання спектра - температуру іонного джерела, енергію електронів і т.д.

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Кількісні виміри в мас-спектрометрії проводять по струму, що фіксується детектором, або по почорнінню фотопластинки. У першому випадку розрахунки засновані на тім, що пік іонного струму пропорційний вмісту компонента або його парціальному тиску:

$$I = kc = \epsilon p,$$

де k, ϵ - коефіцієнти пропорційності; c - концентрація; p - тиск.

Практичне застосування, загальна характеристика методу.

Практичне застосування мас-спектрометрії досить різноманітне. Велику роль зіграли виміри мас-спектрів при вивченні ізотопного складу різних речовин. Основні відомості про стабільні ізотопи фактично отримані за допомогою мас-спектрометра.

Мас-спектрометричний метод застосовують для аналізу твердих, рідких і газоподібних проб. Значного поширення він набув в органічній хімії для аналізу багатьох класів сполук, у нафтохімії, де мас-спектрометричним методом аналізують складні багатокомпонентні суміші вуглеводнів, у технології неорганічних речовин і інших областях хімічної промисловості. Невеликий об'єм газу, що вимагається для аналізу, можливість визначення всіх компонентів суміші без розділення й інші переваги мас-спектрометрії дозволили успішно використовувати її для визначення газів у металах (після вакуумного плавлення). Метод застосовують для аналізу металів, напівпровідників і інших неорганічних і органічних речовин. Він дозволяє визначати домішки на поверхні й по всьому об'єму проби. Великі перспективи відкриває метод, що об'єднує хроматографічне розділення і мас-спектрометричне визначення отриманих продуктів.

Мас-спектрометрія застосовується також для встановлення будови молекул, визначення термодинамічних характеристик газоподібних речовин і т.д.

Мас-спектральний метод характеризується високою універсальністю. Він може бути застосований для визначення майже всіх елементів періодичної системи із середньою межею виявлення $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$, а за сприятливих умов і до $10^{-7}\%$. Однією з переваг методу є можливість одночасного визначення декількох елементів і використання в роботі невеликих наважок (1 мг і менше). Погрішність методу становить 5-10%.

Лекція 55 Біологічні методи аналізу

- 1 Сутність методів
- 2 Аналітичні індикатори
- 3 Механізм взаємодії визначуваної хімічної сполуки та індикаторного організму.

1 Сутність методів

Біологічні методи аналізу базуються на тому, що для життєдіяльності - росту, розмноження і взагалі нормального функціонування – живих істот необхідне середовище певного хімічного складу. При зміні цього складу, наприклад, при виключенні із середовища якого-небудь компонента, або введенні додаткової (визначуваної) сполуки організм через якийсь час, інколи практично відразу реагує відповідним сигналом. Встановлення зв'язку характеру, або інтенсивності сигналу, поданого організмом у відповідь, з кількістю введеного в середовище або виключеного з середовища компонента служить для його виявлення та визначення.

2 Аналітичні індикатори

Аналітичними індикаторами в біологічних методах є різні живі організми, їхні органи та тканини, фізіологічні функції і т.д. В ролі індикаторного організму можуть виступати мікроорганізми, безхребетні, хребетні, а також рослини .

Всі речовини по відношенню до живих організмів можна умовно поділити на:

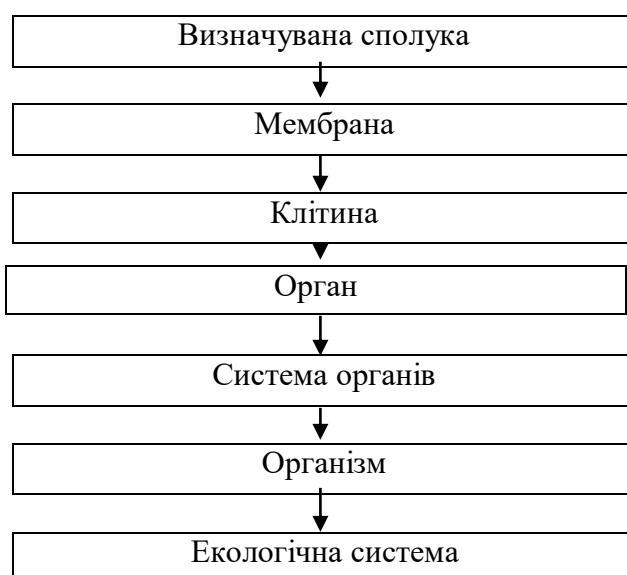
- ✓ життєво необхідні;
- ✓ токсичні;

Очевидно, лише в перших двох випадках можна очікувати порівняно швидку відповідну реакцію організму (аналітичний сигнал). Фізіологічно неактивні речовини можуть дати віддалений результат, або ж їх можна перевести в активний стан в результаті реакцій взаємодії з інгібіторами, або стимуляторами процесів життєдіяльності організмів.

Від характеру визначуваної речовини залежить вибір того чи іншого індикаторного організму. Його відповідний сигнал на змінення хімічного складу твердого, рідинного, або повітряного середовищ може бути самим різноманітним: змінення характеру поведінки, інтенсивності росту, біоелектричної активності органів і тканин; порушення функції органів травлення, дихання, розмноження. Узагальненим показником ефективності дії визначуваної сполуки на індикаторний організм є або виживання, або летальний кінець.

3 Механізм взаємодії визначуваної хімічної сполуки та індикаторного організму.

Механізм взаємодії визначуваної хімічної сполуки та індикаторного організму надзвичайно складний; цю взаємодію можна представити такою схемою:



Вибір способу реєстрації відповідного сигналу залежить як від цілей аналізу, так і від механізму та ступеня взаємодії визначуваної речовини та індикаторного організму. Чим складніший організм, тим більшу кількість його життєвих функцій можна використовувати в якості аналітичних індикаторів, тим вища інформативність біологічних методів аналізу. Відповідний сигнал індикаторного організму на одну й ту ж речовину залежить від концентрації речовини: малі концентрації зазвичай стимулюють процеси життєдіяльності організму; високі – пригнічують. Суттєве підвищення концентрації біологічно активної речовини приводить до летального виходу.

Діапазон визначуваних концентрацій межа виявлення сполук біологічними методами залежить від направленості та тривалості впливу хімічної сполуки на організм, температури та рН середовища, рівня організації індикаторного організму, його індивідуальних, вікових, статевих особливостей.

4 Організми, що використовуються в якості аналітичних індикаторів

Мікроорганізми як аналітичні індикатори

При використанні в якості індикаторних організмів мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, водоростей, цвілевих грибів) спостерігають, як із зміненням хімічного складу поживного середовища змінюється динаміка росту як окремої клітини, так і популяції в цілому і порівнюють з контрольним дослідом. Інтенсивність росту (розмноження, пригнічення) популяції оцінюють найчастіше оптичними, або електрохімічними методами.

До мікроорганізмів, що широко використовуються в неорганічному аналізі, відносяться цвілеві гриби. Найбільш пригнічують ці культури нітрати меркурій(II), кадмій, талій, токсична дія яких пояснюється блокуванням SH-груп молекул білку мікроорганізмів (таблиця 1).

Таблиця 1 – Приклади використання біологічних методів для визначення різних сполук

Індикаторний організм	Визначувана сполука	Cmin, P = 0,95
Мікроорганізми		Мкг/см ³
Цвілеві гриби	Hg(II) Cd(II) Tl(I) Zn(II) Cu(II) Mn(II) Fe(II, III) HAsO ₃ ²⁻ CrO ₄ ²⁻	0,02 0,5 5 0,01 0,001 0,0002 0,002 100 10
Дріжджі	Ефіри тіосульфокислот	
	Елементоорганічні сполуки Pb(II), Sn(II)	1 Нг 3Нг – 4 мкг
Бактерії, що світяться	АТФ	
		10 ⁻¹⁷ – 10 ⁻¹⁵ Моль
Безхребетні		Мкг/ см ³

Інфузорії	Ag(I) Hg(II) Cu(II) Фурфурол, формальдегід Пестициди	0,01 0,05 0,1 0,05
Мотиль(личинки комарів)		0,006 - 5
Хребетні		Hг/ см ³
Амфібії	Cu(II)	0,06

Гриби як аналітичні індикатори широко використовують при аналізі ґрунтів на вміст таких елементів як цинк, купрум, манган, ферум, молібден, фосфор, карбон, нітроген, сульфур.

Реакції росту мікроорганізмів, що змінюються під дією різних хімічних сполук застосовують в аналізі природних і стічних вод. З використанням бактерій та дріжджів розроблений дифузійний метод виявлення в стічних водах фенолів, нафтопродуктів, фосфорорганічних сполук.

Надзвичайно високою чутливістю визначень ряду біологічно активних сполук відрізняється біolumінісцентний метод, який базується на реакції окислення киснем повітря субстрату люциферину, що каналізується ферментами люциферазами, виділеними з різних видів морських бактерій, що світяться та жуків-світляків. Поруч з люциферином і люциферазою для протікання даної реакції необхідна аденозінтрифосфорна кислота (АТФ), яка бере участь в численних метаболічних реакціях в організмі і є акумулятором енергії процесів, що відбуваються в живій клітині. Вміст АТФ в тканинах, рослинних і живих клітинах свідчить про енергетичний стан клітин. При пригнічуючій або стимулюючій дії якої-небудь речовини на ріст мікроорганізмів вміст АТФ в них відповідно знижується або підвищується. Специфічність дії люциферази світляків по відношенню до АТФ, високий квантовий вихід реакції дозволили створити на цій основі високочутливі та селективні методи визначення АТФ, а також різних метаболітів, в процесі перетворення яких утворюється АТФ. Біolumінісцентний метод визначення вмісту АТФ в живих(що ростуть або гинуть) клітинах використовують для експрес-визначення антибіотиків в крові, мікробних бактерій в сечі, вивчення ураження клітинних мембран і інших біохімічних аналізах і дослідженнях.

Мікроорганізми широко застосовують при контролі технологічних процесів промислового виробництва антибіотиків, вітамінів і амінокислот.

Слід зауважити ще один важливий аспект застосування мікроорганізмів в хімічному аналізі – концентрування та виділення мікроелементів з розведених розчинів. Споживаючи та засвоюючи мікроелементи в процесі життєдіяльності, мікроорганізми можуть селективно накопичувати деякі з них в своїх клітинах, очищаючи при цьому поживні розчини від домішок. Наприклад, цвілеві гриби застосовують для вибіркового осадження золота з хлорид них розчинів.

Використання безхребетних в якості індикаторних організмів

Відповідним сигналом безхребетних – найпростіших – на змінення хімічного складу середовища є подразнення, що призводить до змін реакцій руху, швидкості розмноження, характеру харчування, інших біохімічних і фізіологічних змін організму.

Найбільш вивченими з точки зору використання в аналітичних цілях є інфузорії. За їх допомогою можливе визначення іонів важких металів. В той же час ці організми непридатні для виявлення та визначення аніонів. Швидкість руху інфузорій збільшується при введенні в середовище їх існування мікро кількостей етанолу, сахарози, ацетатної кислоти, хлоридів кальцію та амонію; додавання барій хлориду уповільнює рух клітин. Елементорганічні сполуки при певних концентраціях можуть діяти як стимулятори їхнього розмноження. Реакції поведінки, швидкість розмноження інфузорій використовують для визначення вищевказаних сполук.

Водних безхребетних – ракоподібних (найчастіше рачків, дафній) – широко застосовують для оцінки санітарно-гігієнічного стану вод. В якості аналітичного сигналу в цьому випадку використовують деякі фізіологічні показники: виживаємість, частоту рухів ніжок, період скорочень серця (у дафній), забарвлення тіл організмів, що загинули, і т.д.

Найбільш дослідженими та вживаними в якості індикаторних організмів є дафнії. Змінення частоти руху їхніх грудних ніжок також як і змінення періоду скорочення серця, фіксуються за допомогою спеціальної апаратури і є критерієм оцінки чистоти вод.

Реєстрацією змінення швидкості та траєкторії руху комах, наприклад, личинок комарів, виживаємість організмів використовують для визначення залишкових кількостей пестицидів у воді, екстрактах з ґрунтів, рослинних і тваринних тканинах.

Спостереження під мікроскопом форми та швидкості руху черв'яків, фіксування тривалості їхнього життя дозволяє визначати мікрокількості іонів металів.

Використання хребетних для визначення мікрокількостей елементів