Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

В.К. Зінчук, Г.Д. Левицька,

Л.О. Дубенська

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2008

УДК 543.5(075.8)
ББК Г46я73
З-63

Рецензенти:
д-р хім. наук, проф. *Алемасова А.С.*
(Донецький національний університет);
д-р хім. наук, проф. *Базель Я.Р.*
(Ужгородський національний університет);
д-р хім. наук, проф. *Ятчишин Й.Й.*
(Національний університет "Львівська політехніка")

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів (лист № 1.4./18-Г-166 від 23.01.08)

Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О.

З-63 Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.

ISBN

У посібнику розглянуто сучасні фізико-хімічні методи аналізу. Викладено теоретичні основи методів, зазначено умови та галузі їхнього практичного застосування, метрологічні характеристики, переваги і недоліки.

Контрольні запитання та задачі, які подано в кінці кожного розділу, допоможуть закріпити вивчений матеріал.

Для студентів вищих навчальних закладів.

УДК 543.5(075.8)
ББК Г46я73

ISBN

© Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О., 2008
© Львівський національний університет імені Івана Франка, 2008

ПЕРЕДМОВА

Серед численних (понад чотири десятки) методів аналітичної хімії провідне місце займають фізико-хімічні методи аналізу, які свідчать про найтісніший взаємозв'язок всіх методів й ілюструють їхній єдиний фундаментальний принцип – зв'язок між властивістю та кількістю визначуваної речовини. У посібнику викладено теоретичні основи та наведено приклади практичного застосування найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Розкрито історичні аспекти і сучасні тенденції розвитку аналітичної хімії.

Пропонований посібник написано на основі досвіду багаторічного викладання аналітичної хімії на хімічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка. Під час занять автори часто задавали запитання: який підручник рекомендувати студентам? Більшість доступної студентам літератури здебільшого розкриває лише окремі розділи. Звичайно, є хороші підручники, написані російською мовою. Проте обмаль літератури з аналітичної хімії українською мовою. Ще один аргумент на користь посібника – активний розвиток аналітичної хімії в останні десятиліття.

Посібник складається з двох частин: "Оптичні методи аналізу" й "Електрохімічні методи аналізу". У першій частині розглянуто методи атомної та молекулярної спектроскопії, їхню класифікацію, особливості застосування тощо. Досить детально подано матеріал щодо перспективного люмінесцентного методу та його напряму – хемілюмінесцентного аналізу, який упродовж багатьох років успішно розвивається на кафедрі аналітичної хімії. Окремо викладено основи кінетичних методів аналізу, які найчастіше реалізуються за допомогою оптичної реєстрації швидкості реакції і найактивніше застосовуються в аналізі високочистих речовин, об'єктів довкілля тощо.

У другій частині розглянуто матеріал з потенціометрії, кулонометрії, вольтамперометрії, кондуктометрії. Окремий розділ присвячено одному з найперспективніших напрямів розвитку електроаналізу – сенсориці.

У кожному розділі подано запитання і задачі різних ступенів складності, робота над якими сприятиме глибшому осмисленню

головного матеріалу. Більшість пропонованих задач – багатоваріантні, що можна використовувати для самостійного опрацювання матеріалу і для контролю знань студентів.

Автори висловлюють подяку доцентові кафедри аналітичної хімії Пацаю І.О. за слушні поради й зауваження, які допомогли у роботі над рукописом, а також старшим лаборантам Багдай С.Р., Оршуляк О.О. за надану технічну допомогу у розробленні комп'ютерного макету посібника.

Автори з вдячністю сприймуть усі критичні зауваження та побажання.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ

До спектроскопічних належить низка методів, які ґрунтуються на отриманні та вивченні спектрів атомів, молекул, іонів, які є найважливішими характеристиками здатності цих частинок до випромінювання чи поглинання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним чи суцільним. Дискретні спектри характерні для атомів та іонів, суцільні – для молекул і радикалів. Спектр зображають графічно, відкладаючи на осі ординат відповідну характеристику випромінювання чи поглинання, а на осі абсцис – величину, яка характеризує енергію (частота, довжина хвилі, хвильове число).

1.1. Класифікація спектроскопічних методів

В основу класифікації можна покласти природу частинок, які випромінюють чи поглинають світлову енергію. Відповідно розглядають методи атомної та молекулярної спектроскопії. За типом спектрів розрізняють методи емісійної й абсорбційної спектроскопії. Можлива класифікація методів за енергією фотонів, які випромінюються чи поглинаються, поділивши спектральний діапазон на ділянки, кожна з яких характеризує певний процес (табл.1.1).

Спектри емісії і поглинання використовують для якісного (ідентифікація речовин) та кількісного (визначення вмісту речовини) аналізу.

Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є положення лінії, смуги в спектральному діапазоні (вісь абсцис, довжина хвилі λ, частота коливань ν). Воно визначається природою речовини і не залежить від її концентрації. Селективність

виявлення залежатиме від ширини лінії та смуги. Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг сторонніх речовин.

Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (емісії і абсорбції) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини. Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

Таблиця 1.1

Методи спектроскопії та процеси, які їм відповідають

Метод	Енергія фотонів, λ, м	Процес
Радіочастотна спектроскопія (ЯМР, ЕПР)	$10 – 10^{-1}$	Зміна спінового стану ядер і електронів
Мікрохвильова	$10^{-1} – 10^{-3}$	Зміна обертальних станів
Оптична спектроскопія УФ Видима	$2\cdot10^{-7} – 4\cdot10^{-7}$ $4\cdot10^{-7} – 7{,}5\cdot10^{-7}$	Зміна станів оптичних (валентних) електронів
Інфрачервона спектроскопія	$10^{-3} – 10^{-6}$	Зміна коливних рівнів молекул
Рентгенівська	$10^{-8} – 10^{-10}$	Зміна стану внутрішніх електронів
Ядернофізична	$10^{-10} – 10^{-13}$	Реакції ядер

1.2. Атомна спектроскопія

Методи атомної спектроскопії ґрунтуються на використанні спектрів атомів та електронних переходів у них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх. Відповідно розрізняють методи оптичної (оптичний діапазон в УФ- та видимій ділянці спектра) та рентгенівської спектроскопії (зміна енергії внутрішніх електронів атома). Далі йтиметься лише про методи атомної оптичної спектроскопії: атомно-емісійний (АЕС) та атомно-абсорбційний (ААС). Інформативність і фундаментальні властивості атомних спектрів (якісний і кількісний склад речовини) дає змогу проводити визначення одночасно декількох елементів.

1.2.1. Атомно-емісійна спектроскопія

Метод атомно-емісійної спектроскопії ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ- ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів.

У незбудженому стані атом має найменшу енергію. Щоб атом випромінював, його треба перевести у збуджений стан, коли його енергія ($E_{зб}$) перевищуватиме енергію у незбудженому стані E_0. Наприклад, для атома К збудженню його відповідає перехід 4s електрона на 4p, 4d чи 5s рівні. Ці рівні енергії дискретні, тому перехід атома К на незбуджений рівень може супроводжуватись випромінюванням. Дискретність рівнів і відповідних переходів зумовлюють лінійчастий спектр атома. Отже, емісійна спектральна лінія атома – відображення переходу атома (його оптичного електрона) між дискретними рівнями енергії, який супроводжується випромінюванням. Кожна лінія атома характеризується енергією (потенціалом) збудження ($E_{зб}$). З віддаленням електрона від ядра енергія переведення його на вищий енергетичний рівень ($E_{зб}$ заданого рівня) зменшується. Найвищий рівень енергії відповідає відриву електрона від ядра і називається енергією (потенціалом) іонізації ($E_{іон}$). Енергія збудження, як і енергія іонізації, зменшується в ряді Na $\rightarrow$ Cs від 2,1 до 1,3 еВ та 5,1 до 3,9 еВ відповідно. Для лужних металів ці величини найменші. Лінії з низькими $E_{зб}$ найінтенсивніші, оскільки відповідні їм переходи найімовірніші. Однак, незважаючи на низькі значення $E_{зб}$, деякі лінії в спектрах атомів не інтенсивні або їх немає взагалі. Ці лінії заборонені, тому що не підлягають певним правилам відбору. Головні положення цих правил такі.

1. Переходи дозволені з s-рівнів на p, з p- на d і s, з d- на p і f, тобто значення орбітального моменту змінюється на ±1. Це правило можна схематично подати так:

$$s \leftrightarrow p \leftrightarrow d \leftrightarrow f.$$

2. Переходи дозволені тільки для рівнів однієї мультиплетності M=2s+1. Це правило, правда, може не виконуватись для атомів з великим зарядом ядра. Лінії заборонених переходів завжди слабкі за інтенсивністю.

Лінії, дозволені правилами відбору, зникають після інших ліній у спектрі зі зменшенням вмісту елемента в пробі, тому їх називають **останніми**. Їх найчастіше вибирають для визначення малих концентрацій. Спектральні лінії, які відповідають переходам з найлегше збуджуваного рівня на незбуджений, називають **резонансними**. Іншими словами, це найлегше збуджувані лінії. Більшість з них – останні. Розглянемо приклад походження спектра алюмінію. Для атома Al нульовим рівнем є 3p-рівень, а найближчим збудженим – 4s. Для переходу $3p \rightarrow 4s$ потрібна енергія 3,1 еВ. З рівня 4s електрон повертається на нижній рівень 3p, який виявляється розщепленим на 2 рівні з однаковою енергією. Такий перехід супроводжується випромінюванням з λ = 394,4 та 396,1 нм. Отже, якщо енергію в 3,1 еВ надати всім атомам Al, в спектрі будуть лише дві лінії, бо інші відповідають більшим значенням $E_{зб}$. Інші лінії для визначення Al: 308,2 і 309,3 нм (перехід $3d \rightarrow 3p$).

Складність спектра визначається електронною структурою атома, а також джерела збудження атомів: чим простіша електронна структура і нижча температура джерела збудження, тим простіший спектр. Наприклад, спектри лужних металів у видимій ділянці містять декілька десятків ліній, тоді як d- і f-елементів – декілька тисяч. Дуговий спектр заліза містить близько 5 тис. ліній.

Основи атомної спектроскопії викладено в праці німецьких вчених Кірхгофа і Бунзена "Хімічний аналіз за спостереженням спектрів" (1860). З того часу за допомогою атомної спектроскопії було виявлено 27 хімічних елементів. Однак широкого застосування для кількісного аналізу атомна спектроскопія набула лише з 1927 р, коли вперше запропонували спосіб внутрішнього стандарту, в якому інтенсивність спектральної лінії порівнюється з інтенсивністю лінії введеного чи відомого компонента проби.

1.2.2. Спектрально-аналітичний процес. Атомізатори

Якісний і кількісний аналіз передбачає такі етапи єдиного процесу:

- підготовка проби для аналізу;
- атомізація проби;
- збудження спектра;
- вилучення спектральної лінії і її реєстрація, яка може бути візуальною, фотоелектричною чи фотографічною;
- за спектральною лінією проводять якісну та кількісну характеристику об'єкта.

Проба для аналізу може бути різною, тому і різними є способи введення її в атомізатор. Порошкоподібну пробу після попереднього змішування з наповнювачем, яким найчастіше є графітовий порошок, безпосередньо вносять у кратер одного з електродів. Якщо пробою є металічний зразок, то його можна використати як один з електродів атомізатора. Розчини або розпилюються в полум'я, як атомізатор, або застосовують спосіб фульгуратора, який забезпечує змочування одного з твердих електродів. Рівномірність подачі забезпечується його вібрацією. Часто розчин випаровують до сухого залишку, який вносять у джерело атомізації і збудження.

Середовище з зарядженими частинками (іони, електрони) та нейтральними атомами при високій температурі називають

плазмою. Температура її змінюється в широких межах від "м'якого" (полум'я, дуга) до високотемпературного "жорсткого" режиму іскрового та високочастотного розряду. Характеристики найпоши-реніших атомізаторів, стан проби та значення $C_{мін}$ наведено в табл. 1.2.

Найважливіша характеристика атомізатора – температура, за якої відбувається атомізація речовини; від неї здебільшого залежить стан речовини, її перетворення в атомну пару. Кожен з атомізаторів має свої особливості та переваги.

Таблиця 1.2

Основні типи атомізаторів в АЕС

Джерело атомізації	Т, К	Стан проби	$C_{мін}$, % мас.	Sr
Полум'я	1900 – 3200	Розчин	$10^{-7} – 10^{-2}$	0,01 – 0,05
Електрична дуга сталого чи змінного струму	4000 – 7000	Тверда	$10^{-4} – 10^{-2}$	0,1 – 0,2
Електрична іскра	~10000 – 12000	Тверда	$10^{-3} – 10^{-1}$	0,05 – 0,10
Індуктивно-зв'язана плазма (ІЗП)	6000 – 10000	Розчин	$10^{-8} – 10^{-2}$	0,01 – 0,05

Полум'я. Полум'я було першим джерелом збудження в спектральному аналізі (Кірхгоф, Бунзен, 1860). Невдовзі сконструювали перший прилад для кількісного визначення натрію за візуальним спостереженням світіння полум'я (спектронатромір). Варіант АЕС, в якому для атомізації речовини використовують полум'я, називається емісійною фотометрією полум'я (ЕФП). Такий атомізатор – це пальник, а досліджувану пробу у вигляді розчину подають розпилюванням у полум'я. Полум'я широко використовують в аналізі, тому що воно доступне, просте у використанні і дешеве. Перевагою полум'я, як атомізатора, є висока стабільність, наслідком чого є добра відтворюваність результатів (табл 1.2). На рис. 1.1 зображено структуру полум'я світильного газу з повітрям. Щоб отримати полум'я, використовують горючий

газ (світильний газ, ацетилен, пропан, водень та ін.) і газ окиснювач – кисень повітря, чистий кисень, оксид азоту (I), озон, фтор та ін.

Полум'я (рис. 1.1) має дві зони – відновну (*1*) й окисну (*3*). У відновній зоні відбуваються первинні реакції термічної дисоціації та неповного згорання компонентів горючої суміші. Ця зона відокремлена від окисної внутрішнім конусом (*2*). У відновній зоні та внутрішньому конусі утворюються продукти неповного окиснення – молекули і радикали CO, CN, C_2, які випромінюють в УФ-діапазоні (голубий колір внутрішнього конуса), тому цю зону в аналізі не використовують. В окисній (проміжній) зоні відбувається повне окиснення продуктів, які утворюються у відновній зоні з утворенням H_2O і CO_2. Ця зона випромінює здебільшого в ІЧ-ділянці, тому її і використовують в аналізі. Перевагою полум'я є і те, що його температуру можна змінювати в певних межах, регулюючи співвідношення горючого газу й окисника, що часом доцільне при виборі оптимальних умов атомізації і зменшення перешкод.

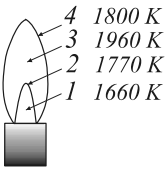


Рис. 1.1. Структура полум'я та розподіл температури за зонами для суміші світильний газ – повітря:
1– відновна зона;
2 – внутрішній конус;
3 – окисна зона (проміжна);
4 – зовнішній конус

В полум'ї визначають лише легкозбуджувані елементи – лужні та лужноземельні метали, бо температура його не перевищує 3200 К (суміш C_2H_2 –N_2O).

Електрична дуга. Дуговий розряд сталого чи змінного струму застосовують в АЕС найчастіше. Розряд в дузі відбувається за невеликої напруги на електродах в 25 – 80 В і силі струму 10 –15 А. Температура досягає 8000 К.

Атомізатор складається з двох електродів (переважно вугільних), між якими виникає електричний неперервний розряд (рис. 1.2).

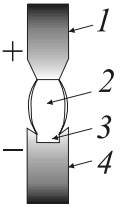


Рис. 1.2. Схема дугового (іскрового) атомізатора.
1,4 –електроди; *2* – зона розряду; *3* – заглибина для проби

У дузі атомізують практично всі речовини та збуджуються майже всі елементи, крім важкозбуджуваних. Залежно від $E_{зб}$ та $E_{іон}$ інтенсивність спектральних ліній досягає максимуму в різних частинах дуги. Найінтенсивніші лінії розміщені у видимій, близькій і середній УФ-ділянках. Стабільність дуги (особливо сталого струму) нижча за полум'я, тому відтворюваність результатів аналізу нижча (табл. 1.2). Значною перевагою дугового атомізатора над іншими – у частковому чи повному якісному аналізі складних об'єктів.

Іскровий розряд. Його будова така сама, як і дугового атомізатора. Це – короткочасний переривчастий розряд за великих напруг на електродах і густинах струму. Структура його відрізняється від дугового розряду. За кожною "пробою" повітряного простору між електродами утворюється вузький канал плазми з $T \sim 10^4$ К та з'являються лінії N_2, O_2 і суцільного фону. Здебільшого використовують для аналізу твердих проб. В іскровому атомізаторі немає термодинамічної рівноваги між частинками. Висока температура атомізатора забезпечує збудження навіть важкозбуджуваних елементів – фосфору, галогенів та ін.

Індуктивно зв'язана плазма (ІЗП). Це сучасний і ефективний атомізатор, який за аналітичними та метрологічними показниками переважає описані вище атомізатори. Конструктивно містить три концентричні кварцеві трубки (рис. 1.3), в які з великою швидкістю подається високочистий аргон.

Зовнішній потік охолоджує плазму, середній виконує роль джерела плазми – іонів і молекул аргону та електронів. Внутрішнім

потоком надходить досліджуваний розчин. Джерелом плазмоутворення є іскровий розряд, який стабілізується високочастотною індукційною катушкою у верхній частині пальника. Для аналізу використовують верхню частину плазмового факела на відстані ~10 см від катушки. Температура плазми змінюється з висотою плазми в межах 6 – 10 тис. К.

ІЗП має багато переваг перед традиційними джерелами атомізації: висока чутливість визначення, менше хімічних перешкод через відсутність кисню, широкий інтервал визначуваних вмістів (3 – 4 порядки). Він забезпечений відсутністю явища самопоглинання, бо немає "холодної" периферичної зони. Доведено, що в плазмі менший вплив складу проби, тому є змога повторно використовувати попередньо отриманий градуйований графік. Велика кількість іонних ліній у джерелі має позитивне та негативне значення. Головний недолік методу ІЗП випливає з практичного боку – велика вартість обладнання та чистого Ar.

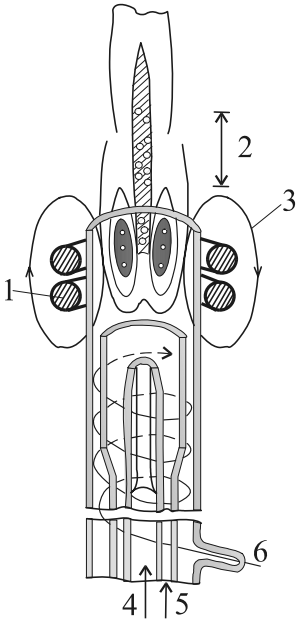


Рис. 1.3. Схема джерела з високочастотною індиктивно зв'язаною плазмою:
1 – охолоджуюча вода; *2* – аналітична зона факела; *3* – індукційна котушка; *4* – подача розчину струменем аргону; *5* – проміжний струмінь аргону; *6* – зовнішній струмінь аргону

Щоб отримати емісійний спектр атома, його треба перевести в електронно-збуджений стан. Взагалі збудження за природою може бути різним: термічне – за рахунок кінетичної енергії частинок, яка перевищує енергію збудження ($E_{кін} \geq E_{зб}$, так звані непружні зіткнення); хімічне – за рахунок енергії хімічного процесу (хемілюмінесценція); оптичне – внаслідок

поглинання електромагнітного випромінювання; електронний удар – збудження за рахунок великої концентрації електронів, яке є в середовищі ІЗП.

В методі АЕС домінує термічний шлях, частка інших – незначна.

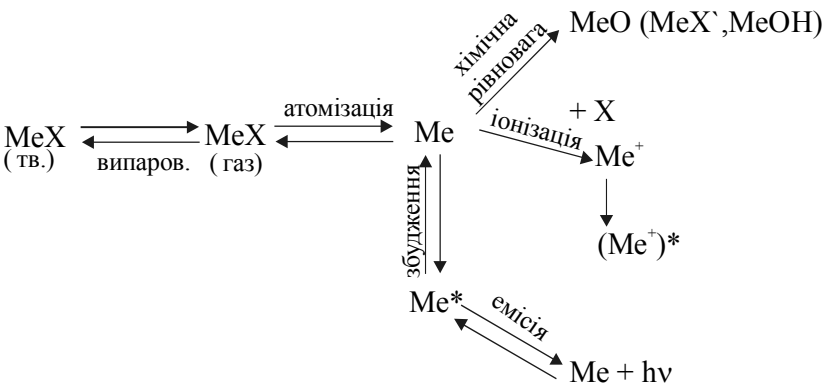
Перешкоди в АЕС. За природою перешкоди в АЕС поділяють на фізичні та фізико-хімічні. До фізичних належать:

- накладання сусідніх атомних спектральних ліній інших елементів на лінію визначуваного;
- явище самопоглинання, зумовлене поглинанням атомами власного випромінювання при великих концентраціях елемента;
- фонове випромінювання.

Для зменшення накладання сусідніх ліній для аналізу вибирають такі, які менше чи взагалі не зазнають такого впливу. Вибір концентраційного інтервалу за рахунок зменшення верхньої межі визначуваних вмістів є головним засобом уникнення самопоглинання.

В атомізаторі, крім атомів визначуваного і сторонніх елементів, є молекули та радикали, які здатні випромінювати. Наприклад, використання вугільних електродів ускладнює аналіз через інтенсивну смугу випромінювання молекул CN і $(CN)_2$ в межах 350 – 450 нм. Випромінювати можуть й інші розжарені частинки, які завжди є в атомізаторі, тому зазначеного спектрального діапазону при виборі лінії намагаються уникати; звертають увагу на чистоту електродів, апаратури, атмосфери приміщень, де виконують аналіз.

Перешкоди фізико-хімічної природи пов’язані з процесами в середовищі атомізатора: утворенням сполук (оксиди, солі, радикали), особливо термічно стійких, процесом іонізації й інших відповідно до схеми:



Концентрація збуджених атомів, від якої залежить сигнал емісії, значною мірою залежить від численних факторів: природи речовини, яка зазнає атомізації, температури атомізатора, середовища атомізації тощо. Температура атомізатора впливає передусім на ступінь атомізації проби, що особливо характерно для низькотемпературного атомізатора – полум'я, де час перебування проби у вигляді аерозолю порівняно незначний. Частка збуджених атомів також залежить від температури атомізатора, при чому зміна частки тим різкіша, чим більша довжина хвилі спектральної лінії, тобто вона помітніша для легкозбуджуваних атомів (Li, K, Na, Cu, Ag і ін). Наприклад, зміна Т атомізатора від $2{,}5\cdot10^3$ до $4{,}0\cdot10^3$ К призводить до збільшення частки Li* приблизно у 8 разів. У випадку твердих проб ступінь атомізації залежить від стану проби (порошок, металічний зразок тощо). Відбувається явище неповного випаровування проби за час перебування в атомізаторі.

Серйозного впливу на сигнал емісії завдають процеси, пов'язані з утворенням термічно стійких сполук, тому має значення склад проби (матричний ефект), катіонний і аніонний склад. Сигнал суттєво пригнічують катіони Ti(IV), Al(III), Zr(IV) та інші, а також аніони силікату і фосфату. Для зменшення матричних ефектів в аналізі твердих проб застосовують спеціальні прийоми – обпалювання (дуга) чи пробу обіскрюють (іскра); ці прийоми

призводять до видалення летких компонентів перед отриманням спектра внаслідок проходження розряду через тверду пробу. В аналізі розчинів матричний ефект усувають введенням у розчин спеціальних добавок (див. “фотометрія полум’я”).

Метрологічні характеристики АЕС. Чутливість методу АЕС залежить від природи визначуваного елемента та способу атомізації і коливається в широких межах від 10^{-8} до 10^{-1} мас.%. Найвищої чутливості досягнуто з застосуванням ІЗП, найнижчої – іскрового розряду.

Відтворюваність значно відрізняється для різних способів атомізації. Ліпша вона для полум’я й ІЗП (табл. 1.2). Головний чинник, який погіршує відтворюваність – температурні коливання в атомізаторі, які можуть бути значними в методах з дуговою та іскровою атомізацією. Вплив температурного чинника на відтворюваність результатів значно послаблюється завдяки впровадженню методу внутрішнього стандарту та відносної інтенсивності спектральних ліній, що вимагає старанного вибору гомологічної пари ліній (див. вибір спектральних ліній).

Інтервал визначуваних вмістів, в якому сигнал прямопропорційний до концентрації визначуваного елемента, обмежений передусім явищем самопоглинання і здебільшого не перевищує 1 – 1,5 порядка концентрацій, за винятком методу ІЗП, для якого самопоглинання несуттєве. Тому інтервал лінійності градуювання збільшується до 4 – 5 порядків.

Якісний і кількісний аналіз. Завдання з якісного аналізу можуть бути, принаймні, двох видів:

- аналіз на задані елементи;
- повний якісний аналіз; цей вид застосовують рідко, бо часто вимагає перебудови роботи приладу, вибору приймача світла і т.п.

За способом реєстрації сигналу розрізняють візуальний, фотоелектричний і фотографічний аналіз. Якісний аналіз в АЕС – багатоелементний, бо дає змогу реєструвати велику кількість спектральних ліній особливо у фотографічному варіанті. Традиційним джерелом атомізації є дуговий атомізатор, який хоч і має дещо нижчу температуру порівняно з іскровим та ІЗП, проте в цьому його перевага, бо спектр дуги трохи бідніший на лінії, яка полегшує їхню ідентифікацію. Деяка нестабільність температури атомізатора не має суттєвого значення, бо для ідентифікації елемента використовують положення (довжину хвилі) спект-ральної лінії, а не її інтенсивність.

Першим кроком в якісному аналізі є вибір спектральної лінії. Надійніше вибрати не одну, а 2-3 лінії. Крок цей важливий, але не остаточний для досягнення мети. Треба враховувати умови атомізації, тип спектрального приладу, спосіб реєстрації спектра і т.п. Значну допомогу у реалізації поставленої мети подадуть довідкові матеріали – таблиці й атласи спектральних ліній, де зведено їхні характеристики – тип, потенціал збудження, довжина хвилі та ін. Наприклад, в атласі спектральних ліній заліза у використовуваному спектральному діапазоні (180 – 800 нм) поряд з лініями заліза позначені лінії інших елементів з наведеними значеннями довжини хвилі та відносної інтенсивності. В зазначеній довідковій літературі спектральна лінія нейтрального атома позначена цифрою I, однозарядного катіона – II, двозарядного – III. Наприклад, символ К I відповідає атомній лінії калію, Са II – іонній лінії Ca^+. Виокремлюють останні лінії елемента – інтенсивні лінії, які зникають останніми внаслідок зменшення концентрації визначуваного елемента. Їх позначають: в УФ-ділянці як U_1(остання), U_2(передостання), видимій – V_1(остання), V_2(передостання). Якщо вони доступні для спостереження, то їх і вибирають. Часто ці лінії є резонансними.

Ефективність якісного та кількісного аналізу залежатиме від врахування багатьох інших характеристик атомних спектральних ліній.

Хоч рівень атома дискретний, проте він має певну енергетичну ширину ΔЕ, тобто цей рівень є "розмитим". Для ізольованого атома ширину і-го рівня за принципом Гейзенберга визначають за рівнянням

$$\Delta E = h \big/ 2\pi\pi_i , \qquad (1.1)$$

де h – стала Планка, яка дорівнює $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; τ_i – час перебування атома на і-му рівні, с.

Як видно з рівняння, ширина рівня звужується зі збільшенням τ_i. Для збуджених електронних станів $\Delta E \sim 10^{-5}$ нм (так звана природна ширина рівня). Реально збуджені атоми зазнають впливу сторонніх атомів і молекул, тому τ_i зменшується, що призводить до розширення рівнів. Оскільки енергетичним рівням відповідають спектральні лінії атомів, то відбувається розширення контура лінії – залежності інтенсивності випромінювання від довжини хвилі чи частоти (рис. 1.4).

Максимальне значення інтенсивності випромінювання атома відповідає центру контура – характеристичній довжині хвилі λ_{max}.

Є багато причин, які призводять до розширення контура понад природну ширину. Це – ефект Доплера, який полягає у зміщенні довжини хвилі стосовно лінії спостереження за частинкою, що випромінює. Розширення контура ($\Delta\nu_{Доп}$) у цьому випадку збільшується зі зменшенням атомної маси А і підвищенням температури Т

$$\Delta\nu_{Доп} = 0{,}72 \cdot 10^{-6} \nu_{ik} \sqrt{T/A} , \qquad (1.2)$$

де ν_{ik} – частота переходу атома з рівня **i** на рівень **k**.

Розширення рівня можливе і внаслідок зіткнення збуджених атомів зі сторонніми атомами і молекулами (ефект Лоренца). Сумарне розширення за цих та інших причин може досягати 10^{-3} нм.

Значного розширення зазнає контур за наявності самопоглинання (реабсорбції) – поглинання власного випромінювання периферійними атомами у зоні збудження. Як вже зазначалось, самопоглинання характерне для великих концентрацій речовини і може призвести до так званого явища самообернення – зменшення інтенсивності в центрі контура порівняно з інтенсивністю на краях контура (рис. 1.5).

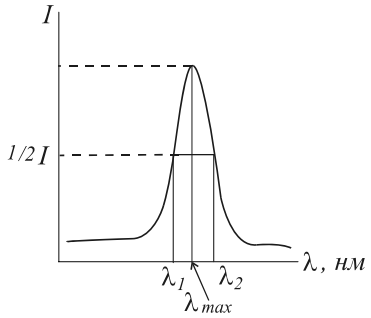


Рис. 1.4. Контур емісійної спектральної лінії та його напівширина $\lambda_2 - \lambda_1$

Лінії, які зазнають самопоглинання (2, 3), не використовуються в аналізі і мають спеціальне позначення в довідкових матеріалах: r (слабке самопоглинання), R (значне самопоглинання).

Вибравши лінію, отримують спектр проби в оптимальних умовах з візуальним спостереженням чи інструментальною реєстрацією. Приступають до розшифрування спектра – ідентифікації спектральної лінії (чи ліній для складних проб). Ймовірність накладання на вибрану лінію ліній інших елементів залежить від співвідношення концентрацій сторонніх і визначуваних компонентів, роздільної здатності спектрального приладу, джерела збудження, стану проби і т.п.

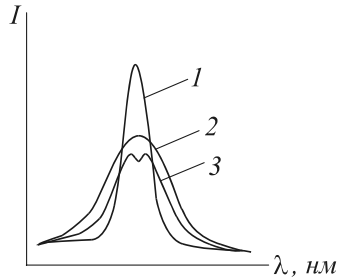


Рис. 1.5. Форма та ширина контура спектральної лінії:
1 – за відсутності самопоглинання;
2 – наявності самопоглинання;
3 – наявності самообернення

Ідентифікація елемента вимагає надійного знаходження лінії в спектрі, тобто вимірювання її довжини хвилі.

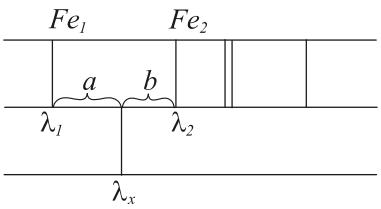


Рис. 1.6. Вимірювання довжини хвилі лінії способом інтерполяції

Орієнтовну оцінку можна отримати за допомогою таблиць і атласу спектральних ліній.

Простим і поширеним способом знаходження $\boldsymbol{\lambda_x}$ є спосіб інтерполяції (реперних ліній заліза) у фотографічному варіанті. На пластинку впритул фотографують спектр заліза і зразка (рис. 1.6).

Надійність аналізу збільшиться, якщо зняти спектр передбачуваного елемента. Вибирають частину спектра, де міститься досліджувана лінія ($\boldsymbol{\lambda_x}$) і лінії заліза, положення яких відомо. Зручно їх вибирати так, щоб $\boldsymbol{\lambda_1<\lambda_x<\lambda_2}$. За допомогою вимірювального мікроскопа знаходять відстані **a** і **b** і складають пропорцію

$$\frac{\lambda_x - \lambda_1}{a} = \frac{\lambda_2 - \lambda_x}{b},$$

звідки

$$\lambda_x = \frac{a\lambda_2 + b\lambda_1}{a + b}.$$

Цей вираз правильний для невеликого інтервалу довжин хвиль при застосуванні призмового спектрографа.

Ще одним способом знаходження $\boldsymbol{\lambda_x}$ є спосіб дисперсійної кривої – залежності відстані **d** окремих ліній від положення вибраної як точки відліку, від довжини хвилі. На фотопластинку фотографують пробу і стандартний зразок з відомим вмістом компонента (ліпше декількох компонентів).

За виміряними значеннями відстаней і відомими значеннями λ компонентів будують криву в координатах d – λ (рис. 1.7). За відстанню d для лінії проби на кривій знаходять значення λ_x. Відсутність “останньої лінії” визначуваного елемента в спектрі свідчить про відсутність інших ліній цього елемента. Наявність лі-

нії з цією довжиною хвилі ще не означає, що ця лінія належить саме цьому елементу, бо можливе накладання спектральних ліній через недостатню дисперсію приладу. Тому частину елементів можна відкинути, знаючи склад і походження проби і враховуючи інтенсивність лінії в умовах збудження. Остаточний висновок роблять, перевівши останні лінії всіх підозрюваних елементів. Зрештою, відсутність спектральної лінії елемента не означає, що його взагалі немає в пробі, а його вміст не первищує межі виявлення. У зв'язку з високою чутливістю методів АЕС часто "перевиявляють" елементи, які могли потрапити в пробу під час її підготовки та внаслідок випадкових забруднень.

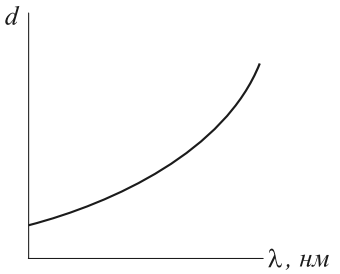


Рис. 1.7. Вигляд дисперсійної кривої

Кількісний атомно-емісійний спектральний аналіз ґрунтується на залежності величини аналітичного сигналу від вмісту (концентрації) елемента в пробі. Форму сигналу, як і в якісному аналізі, визначають способом реєстрації спектра випромінювання – візуальним, фотографічним чи фотоелектричним. Візуальні способи найчастіше застосовують для експресного аналізу проб при напівкількісних визначеннях (див. далі). З цією самою метою використовують і фотоелектричний спосіб.

Одним зі способів залишається фотографічний, коли вимірюють потемніння фотографічного шару S, яке виникає внаслідок освітлення його потоком монохроматичного випромінювання і відповідної обробки способом, загальноприйнятним у фотографії – проявлення, закріплення, висушування і т.п. Порівнюючи потемніння від лінії досліджуваного елемента $\mathbf{S_x}$ з потемнінням від лінії стандарту $\mathbf{S_{ст}}$, отримують різницю потемнінь $\mathbf{\Delta S = S_x - S_{ст}}$. Різниця потемнінь пропорційна до відносної інтенсивності досліджуваної лінії та лінії стандарту

$$\Delta S = \gamma \lg I_x / I_{ст}, \qquad (1.3)$$

де **γ** – коефіцієнт контрастності фотошару.

Отож, кількісний атомно-емісійний аналіз використовує одну з найголовніших характеристик спектральних ліній – її інтенсивність I.

Розрізняють абсолютну та відносну інтенсивність спектральних ліній. Відносна інтенсивність є відношенням інтенсивності лінії визначуваного елемента I_x до інтенсивності лінії порівняння – стандарту $I_{ст}$ ("внутрішнього стандарту"). Використання відносної інтенсивності спектральної лінії як аналітичного сигналу знижує вимоги до стабільності джерела збудження та умов реєстрації сигналу. Абсолютна інтенсивність спектральної лінії дорівнює

$$I_{абс} = N_i^* A_{ik} h\nu_{ik}, \qquad (1.4)$$

де $\mathbf{N_i^*}$ – кількість атомів у збудженому стані рівня i; $\mathbf{A_{ik}}$ – ймовірність переходу атома зі збудженого рівня i на нижчий рівень k з випромінюванням кванта $h\nu_{ik}$; рівень k може бути незбудженим k_0. h – стала Планка.

При термічній рівновазі в плазмі розподіл атомів за ступенем збудження визначається законом Больцмана

$$N_i^* = N \frac{g_i}{g_0} \exp(-\frac{E_i}{kT}). \qquad (1.5)$$

Тут **N** – загальна кількість атомів у плазмі; $\mathbf{g_i}$, $\mathbf{g_0}$ – статистичні ваги збудженого і незбудженого рівнів; $\mathbf{E_i}$ – енергія збудженого рівня **i**.

Поєднуючи обидва рівняння, отримаємо

$$I_{абс} = N A_{ik} \frac{g_i}{g_0} h\nu_{ik} \exp(-\frac{E_i}{kT}). \qquad (1.6)$$

З рівняння очевидно, що головним чинником, який визначає $\mathbf{I_{абс}}$, є температура джерела збудження.

Для відносної інтенсивності лінії $I_{відн}$ матимемо

$$I_{відн} = \frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{N_x A_{ik} \cdot g_i \cdot g_o^{'} \cdot h\nu_{ik}^{x}}{N_{ст} A_{ik}^{'} \cdot g_0 \cdot g_i^{'} h\nu_{ik}^{ст}} \exp(-\frac{E_i^x - E_x^{ст}}{kT}) . \qquad (1.7)$$

Добуток множників перед **exp** практично не залежить від температури. Позначивши їх через **B**, одержимо

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{N_x}{N_{ст}} B\exp(-\frac{\Delta E}{kT}) . \qquad (1.8)$$

За сталих значень $\mathbf{N_{ст}}$ і $\mathbf{N_x}$ відносна інтенсивність спектральних ліній залежатиме від різниці потенціалів збуджених рівнів проби та стандарту і температури атомізатора. З рівняння видно, що зі зменшенням ΔE менш помітною стає залежність відносної інтенсивності від температури, тобто в ідеалі при ΔE=0 відносна інтенсивність практично не залежатиме від температури. У зв'язку з цим практично вибирають лінії, для яких ΔE – невелике і не перевищує 1 еВ, та лінії елементів з близькими потенціалами іонізації. Важливою є і близькість інтенсивностей вибраної пари ($0{,}1 \le I_x/I_{ст} \le 10$) та їхнє розташування у спектрі ($\lambda_x - \lambda_{ст} \le 10$ нм). Така пара ліній, що відповідає зазначеним вимогам, називається **гомологічною**. Якщо її використовують у кількісному аналізі, то вона стає **аналітичною парою**.

Як вже зазначалось, основою кількісного визначення елемента атомно-емісійною спектроскопією є зв'язок між аналітичним сигналом і концентрацією елемента в пробі. Такий зв'язок описує рівняння Ломакіна–Шайбе

$$I = ac^b . \qquad (1.9)$$

Тут **I** – абсолютна інтенсивність спектральної лінії; **a** – величина, яка залежить від режиму роботи джерела збудження, його стабільності, температури; **c** – концентрація елемента в пробі; **b** – коефіцієнт самопоглинання, який враховує поглинання випромінювання атомів у джерелі незбудженими атомами.

Для відносної інтенсивності спектральних ліній (гомологічної пари) матимемо

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{a}{I_{ст}} c^b = a' c^b . \qquad (1.10)$$

$$\lg \frac{I_x}{I_{ст}} = \lg a' + b \lg c = k + b \lg c . \qquad (1.11)$$

Це рівняння є основою кількісного аналізу.

Для фотографічного варіанта аналізу треба знайти відповідність між **ΔS** та **lg $I_x/I_{ст}$**, що вимагає короткої характеристики фотошару, який зазвичай наносять на скляну пластинку. Цей чутливий до світла желатиновий шар містить рівномірно розподілені дрібні кристалики AgBr. Внаслідок дії світла відбувається відновлення AgBr до Ag і утворюється приховане зображення результату освітлення.

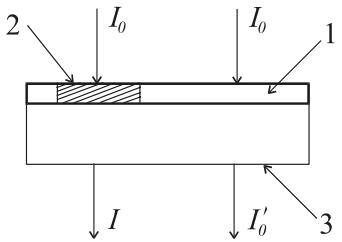


Рис. 1.8. Фотопластинка
1 – желатинова емульсія;
2 – затемнена частина; *3* – підкладка;
I_0 – інтенсивність падаючого потоку на фотошар; I, I_0' – інтенсивності потоку, які вийшли з затемненої та незатемненої частини фотошару відповідно

Після проявлення і фіксування зображення отримують потемніння **S** (рис. 1.8), яке вимірюють за допомогою мікрофотометра чи дексиметра.

Потемніння (оптична густина) фотошару

$$S = \lg \frac{I_0}{I} \qquad (1.12)$$

залежить від часу дії світла t (експозиції) та освітленості E і його можна оцінити кількістю освітленості H, яку наближено можна подати так:

$$H = E \cdot t. \qquad (1.13)$$

Залежність потемніння S від lgH має вигляд кривої, яка називається характеристичною кривою фотошару (рис. 1.9).

Відрізок ВС відповідає ділянці нормальних почорнінь, АВ – недовитримок, CD – перевитримок. З рис. 1.9. видно, що

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{CK}{KF} = \frac{S_2 - S_1}{\lg H_2 - \lg H_1} = \frac{S_2 - S_1}{\lg H_2/H_1} = \gamma\,. \qquad (1.14)$$

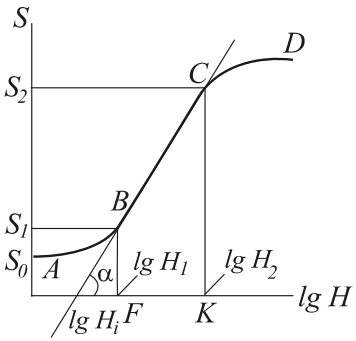


Рис. 1.9. Характеристична крива фотошару

З характеристичної кривої маємо

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \gamma \mathrm{tg}\alpha = \gamma \lg H_2 - \gamma \lg H_j\,. \qquad (1.15)$$

Величина tgα відображає чутливість фотошару і називається фактором контрастності **γ**; перетин прямої з віссю lgH відповідає інерції, значення S_0 – вуалі фотошару. Величина $\gamma \lg H_j$ для цього фотошару є сталою Q і тоді загалом рівняння фотошару

$$S = \gamma \lg H - Q = \gamma \lg Et - Q. \qquad (1.16)$$

Оскільки в умовах аналізу Et =I, то для аналітичної пари ліній матимемо

$$S_x = \gamma \lg I_x - Q$$

$$S_{ст} = \gamma \lg I_{ст} - Q$$

$$\text{і } \Delta S = S_x - S_{ст} = \gamma \lg \frac{I_x}{I_{ст}}. \qquad (1.17)$$

Підставивши замість відносної інтенсивності його значення, одержимо

$$\Delta S = \gamma(k + b\lg C) = \gamma k + \gamma\, b\lg C = k' + \gamma\, b\lg C\,. \qquad (1.18)$$

Цей вираз є остаточним рівнянням для кількісного спектрального аналізу у фотографічному варіанті.

Важливою характеристикою фотопластинки є її інтегральна чутливість, мірою якої є величина, зворотна до кількості освітленості, яка дає потемніння, що перевищує вуаль на 0,2 одиниці. Строгішою є величина спектральної чутливості, яку зображають залежністю $S = f(\lambda)$, де λ – довжина хвилі падаючого потоку. Звичайні фотопластинки застосовують у спектральному діапазоні від 230 до 500 нм. Для підвищення чутливості та селективності фотопластинок їх сенсибілізують – вводять до складу фотоемульсії органічні барвники – оптичні сенсибілізатори. Так можна отримати фотоматеріали, чутливі до жовтого і зеленого кольору (ортохроматичні), до всієї видимої та червоної частини спектра (панхроматичні). Для одержання фотоемульсій, чутливих до УФ-ділянки, до неї додають речовини, здатні флуоресціювати під впливом УФ-випромінювання.

Фотопластинки як приймачі випромінювання в спектральному аналізі мають переваги в тому, що вони чутливі, можуть застосовуватись в широкому спектральному діапазоні, довго зберігають інформацію.

Кількісний атомно-емісійний спектральний аналіз – відносний метод, тобто результат аналізу отримують порівнянням вимірюваного сигналу з сигналом стандарту з відомою концентрацією. Найпоширенішими стандартами, які використовують у різних методах аналізу, в тім числі й емісійному спектральному – стандартні зразки складу. Основні типи таких зразків: метали і сплави, оксиди і солі, розчини і гази. Вимогами до зразків передбачено:

1) склад стандартних зразків повинен відповідати складу проб. Точність визначення компонентів стандартних зразків повинна бути вищою від передбачуваної точності аналізу цих компонентів у пробі;

2) інтервал вмістів компонентів у зразках повинен бути більшим від можливого інтервалу у пробах;

3) технологія виготовлення і використання стандартних зразків повинна відповідати такій самій технології проб;

4) матеріал стандартних зразків повинен бути стійким при його зберіганні.

Залежно від наявності та можливості використання стандартних зразків і вимог аналізу розрізняють такі способи кількісного фотографічного спектрального аналізу: спосіб одного стандартного зразка, трьох стандартних зразків, сталого і твердого графіка, добавок.

Спосіб одного стандартного зразка. З рівняння для спектрального аналізу $S_x - S_{ст} = \Delta S = \lg a' + b\gamma \lg C$ при $\Delta S = 0$ одержуємо

$$b\gamma \lg C_0 = -\lg a'.$$

Вибираємо стандартний зразок з такою концентрацією C_0, щоб потемніння обох ліній було однаковим, тобто $\Delta S = 0$. Точка з координатами C_0 і ΔS лежатиме на осі абсцис (рис. 1.10). Друга точка відповідатиме значенням ΔS, C_1 для єдиного стандартного зразка. Робочий графік отримують, провівши через дві точки пряму. Щоб одержати задовільні результати, треба стандартизувати всі умови визначення. Спосіб є спрощеним варіантом способу трьох стандартних зразків.

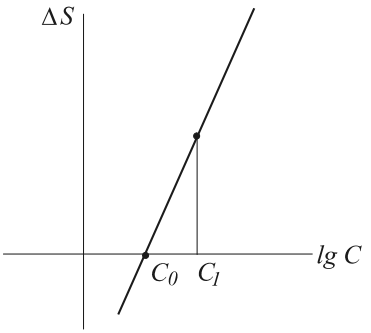


Рис. 1.10. Градуювальний графік у способі одного стандартного зразка

Спосіб трьох стандартних зразків. Це найпоширеніший спосіб. На одну пластинку тричі фотографують спектри трьох стандартних зразків і досліджуваних проб. Після фотометрування потемнінь від ліній аналітичних пар будують графік у координатах ΔS – lgC, який використовують для визначення концентрації елемента проби. Метод вигідний для аналізу великої кількості проб. Недоліком цього способу є значна витрата часу і матеріалів. Зі зміною пластинки може змінюватися і нахил графіка.

Спосіб сталого графіка. Для побудови графіка використовують декілька десятків стандартних зразків. Спектр кожного стандарту одержують по декілька разів в аналогічних умовах, накопичуючи результати вимірювань. Їх усереднюють і використовують для побудови графіка на тривалий час, який періодично перевіряють за стандартними зразками. Графік будують в координатах $\Delta S/\gamma$ – lgC. Визначити значення $\boldsymbol{\gamma}$ і врахувати його зміни зі зміною фотопластинки можна:

- побудовою характеристичної кривої фотошару і визначенням $\boldsymbol{\gamma}$;
- використанням перевідного множника **k**.

Множник знаходять так. На двох пластинках, які будуть використовувати з дещо різними $\boldsymbol{\gamma}$, знімають спектри стандартного зразка з концентрацією визначуваного компонента **C** так, щоб потемніння лежали в межах нормальних. Для обох пластинок матимемо

$$\Delta S_1 = \gamma_1 (b\lg C + \lg a),$$

$$\Delta S_2 = \gamma_2 (b\lg C + \lg a),$$

звідки $$\Delta S_1/\Delta S_2 = \gamma_1/\gamma_2 = k; \quad \Delta S_1 = k\,\Delta S_2. \qquad (1.19)$$

Знаючи **k**, можна перевести потемніння іншої пластинки на основну і потім сумістити графіки.

Спосіб твердого графіка (корекції сталого графіка). Недоліком попереднього способу є те, що в ньому не враховують

неконтрольовані зміни в умовах збудження спектрів, унаслідок чого графік "пересувається" паралельно до самого себе. Для уточнення положення графіка знімають спектр одного стандартного зразка (контрольного, $\mathbf{C_к}$) разом із спектрами інших стандартних зразків і через точку, що відповідає контрольному стандарту, проводять пряму, паралельну до лінії графіка. Одержаний графік називають твердим або сам спосіб називають способом трансляції чи корекції графіка (рис. 1.11).

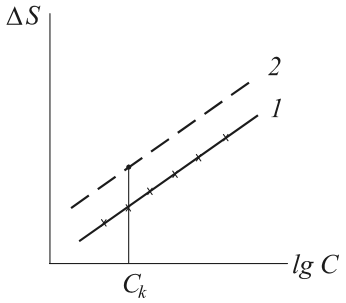


Рис. 1.11. Спосіб твердого графіка:
1 – сталий; *2* – відкоректований

Спосіб добавок. Спосіб застосовують під час аналізу поодиноких складних проб і речовин високої чистоти. Суть способу, як і в інших методах аналізу, ґрунтується на вимірюванні сигналу для проби та проби з відомою добавкою визначуваного компонента. Важливо, щоб добавка була тої самої хімічної форми, що і визначуваний компонент, що зробити важко. Ліпше пробу перевести в розчин, який потім можна поділити на частини і внести відповідні добавки. Спектри знімають у стандартних умовах, а графік будують в координатах ΔS – $\lg C_{доб}$ чи $\lg \frac{I_x}{I_{ст}} - C_{доб}$ (фотометричний варіант). Важливо, щоб між сигналом і концентрацією (чи lgC) зберігалась лінійна залежність. Оцінку концентрації компонента в пробі проводять графічно (рис. 1.12) чи розраховують.

На жаль, спосіб дає змогу врахувати фізико-хімічні перешкоди, але не враховує адитивного фактора, яким є, наприклад, фоновий сигнал. Фоновий сигнал з'являється внаслідок випромінювання деяких молекулярних сполук, наприклад SiO_2, Al_2O_3, світіння розжарених кінців електродів чи твердих частинок та ін. Наявність фону (особливо у випадку низьких вмістів визначуваного компонента, коли $\Delta S_x \approx \Delta S_ф$) призводить до

викривлення графіка – зменшення кута нахилу і, відповідно, чутливості визначення. Враховують фон так: за параметрами характеристичної кривої фотошару обчислюють значення $I_{x+ф}$ та $I_ф$, використавши виміряні $\Delta S_{x+ф}$ і $\Delta S_ф$. Логарифм відносної інтенсивності $\lg I_{x+ф}/I_ф = \lg(I_{x+ф} - I_ф)/I_ф = \lg (I_{x+ф}/I_ф - 1)$. Отож, щоб врахувати фон, треба знайти відношення $I_{x+ф}/I_ф$ і відняти 1. Виконавши ці обчислення, будуємо графік у координатах $\lg (I_{x+ф}/I_ф - 1) - \lg C$.

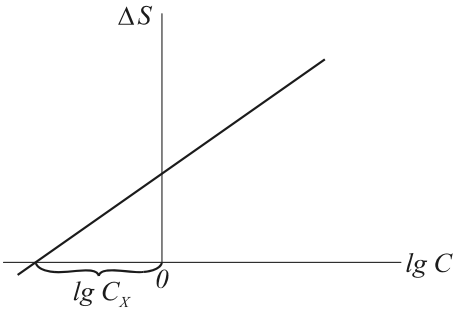


Рис. 1.12. Визначення концентрації способом добавок

Напівкількісний аналіз. Якщо точність аналізу не має особливого значення, а на першому місці стають простота і швидкість аналізу, то користуються спрощеними прийомами кількісного аналізу і його результати подають з похибкою >10% відносних. Такі прийоми називають напівкількісним аналізом. Інтенсивність спектральних ліній оцінюють візуально, спостерігаючи спектр безпосередньо через окуляр стилоскопа чи стилометра. Візуально порівнюють і потемніння, отримані після фотографування спектра.

Використовують два способи напівкількісної оцінки вмісту компонента: способом однорідних дублетів чи гомологічних пар ліній або способом появи і підсилення чутливих спектральних ліній. Вибрана гомологічна пара (лінія визначуваного елемента і лінія стандарта чи лінія порівняння) повинна супроводжуватись відповідною спектроскопічною ознакою, характерною для певної концентрації елемента в пробі. Ознака свідчить про співвідношення інтенсивностей ліній (лінії близькі за інтенсивністю, лінія стандарта інтенсивніша за лінію елемента проби чи навпаки). Приклад використання способу подано у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Гомологічні пари ліній для визначення Zn в латуні

λ_{Zn}	Ознака	λ_{Cu}	%Zn
472,2	$I_{Zn} << I_{Cu}$	469,7	0,1
472,2	$I_{Zn} = I_{Cu}$	469,7	0,5
472,2	$I_{Zn} < I_{Cu}$	470,4	0,5
472,2	$I_{Zn} \approx I_{Cu}$	470,4	1,0
472,2	$I_{Zn} = I_{Cu}$	467,4	1,0
469,0	$I_{Zn} < I_{Cu}$	470,4	1,0

Спостереження за лініями за допомогою сучасних моделей стилоскопа чи стилометра дає змогу поступово змінювати інтенсивність ліній до їхнього вирівнювання.

Із фотографічних методів напівкількісного аналізу застосовують способи спектрів порівняння і появи чи зникнення чутливих ліній.

За першим варіантом на одній пластинці фотографують спектр проби і декількох стандартних зразків. Візуально порівнюють потемніння від проби і зразків, після чого оцінюють межі концентрацій визначуваного елемента.

За другим варіантом за допомогою стандартних зразків оцінюють, при якій концентрації визначуваного елемента з'являється певна чутлива його лінія і складають відповідну таблицю. Потім у тих самих умовах фотографують спектри проб. Порівнюють ці проби з даними таблиці і роблять висновок про орієнтовний вміст елемента в пробі (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Поява і підсилення ліній олова*

Вміст Sn,%	284,0	303,4	326,2	342,9
0,001	Слабка	–	–	–
0,003	+**	Слабка	–	–
0,010	+	+	–	–
0,05	+	+	+/Слабка	–
0,10	+	+	+	+

*Довжини хвиль Sn (в нм), наведені з огляду на їхню появу та підсилення.
**Знак "+" означає, що лінія чітка.

Спектри стандартних зразків можна фотографувати через послаблювач з певною кількістю ступенів послаблення, після чого складають таблиці зв'язку кількості ступенів послаблювача з появою чутливих ліній для різних концентрацій елемента. У тих самих умовах фотографують спектри проб. За даними стандартних зразків будують графік чи складають таблиці-діаграми. У табл. 1.5 подано дані появи ліній у спектрі Cu, який знімають через 9-ступеневий послаблювач (у таблиці подано суму ступенів зі збільшенням їхньої густини).

Таблиця 1.5

Поява ліній Cu залежно від її концентрації

C_{Cu}, %	282,4 нм	261,8 нм	301,0 нм
0,1	1	–	–
0,3	4	3	1
0,5	5	4	3
1,0	7	6	5

Останній спосіб зручний для контролю сплавів, але поступається способу порівняння через неоднакові умови збудження спектрів різних за складом проб і стандартних зразків.

Хіміко-спектральний аналіз. Хімічна підготовка проби дає змогу збільшити чутливість і селективність визначення емісійною спектроскопією. Вона передбачає відокремлення і концентрування домішок у речовинах високої чистоти традиційними методами осадження, співосадження, екстракції, хроматографії. Групова екстракція домішок, наприклад, 8-оксинатів металів є типовим прикладом такої підготовки. Після мінералізації екстракту аналіз закінчують емісійним спектральним аналізом з одночасним визначенням близько 15 елементів – домішок. В окремих випадках можливе відокремлення екстракцією матриці. Розчин з мікродомішками випаровують до сухого залишку й аналізують спектральним методом. Домішки після концентрування можуть бути зібраними на колекторі невеликої маси чи локалізованими на торцевій поверхні електрода. Концентрат органічний за природою (органічний колектор, органічний екстракт) не обов'язково

мінералізувати. Купферонати, бензоати і 8-оксинати в екстракті звільняють від розчинника, випаровують і вносять в атомізатор. Оригінальним способом концентрування перед спектральним визначенням є фракційна дистиляція, яку спеціально вибрали для такого визначення. Спосіб використовують і тоді, коли матриця леткіша за визначувані мікрокомпоненти. До них належить Ir, Cd, Zn, Tl, Sb, SeO_2, NH_4Cl, Hg_2Cl_2, хлориди As, Sb, Zn, Cd. Часто використовують гази-носії, які при взаємодії з домішками переводять їх у леткі сполуки. Домішки Al, Be, Co, Ga, Fe, In, Mn, Ni, Sn, Ti відганяли в струмені газоподібного HCl при аналізі синтетичного SiO_2 і природного кварцу. Леткі хлориди конденсували на товстостінному вугільному ковпачку і визначали спектральним методом.

Запропонований спосіб введення в джерело збудження рідкого концентрату на диску, що обертається, та у вигляді аерозолю у джерело, стабілізоване магнітним полем, внаслідок чого більша частина речовини аерозолю осаджується у вигляді рівномірного шару на електроді і випаровування відбувається з твердої фази.

Внесення розчинів у вигляді аерозолів широко застосовують і в плазмових джерелах, зокрема ІЗП. Ще ліпші результати отримали під час введення в плазму попередньо висушених аерозолів, що дає змогу визначати багато елементів на рівні 0,002 – 0,01 мкг/мл.

1.3. Фотометрія полум'я

Фотометрія полум'я – різновид спектрального аналізу, в якому джерелом атомізації речовини є полум'я. В ньому атоми чи молекули можуть збуджуватись і випромінювати (емісійний варіант фотометрії полум'я). Незбуджені атоми здатні поглинати характеристичне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційного варіанта методу.

Історично полум'я – найстаріше джерело отримання спектрів атомів і молекул. Можна нагадати, що полум'я було першим

джерелом в спектральному аналізі, яке використовували в своїх працях Кірхгоф і Бунзен. Сьогодні полум'я широко використовують у різних методах спектроскопії завдяки простоті отримання і роботи з ним, низькій вартості та доступності вихідних речовин – палива й окиснювачів. Важлива перевага полум'я над іншими джерелами – достатньо висока чутливість і відтворюваність аналізу.

Розрізняють два види полум'я: такий, в якому горючий газ попередньо змішується з газом-окиснювачем, і полум'я, де горіння газу відбувається за рахунок дифузії кисню з навколишнього середовища (так зване дифузійне полум'я). Такий поділ умовний. Якщо швидкість горіння відносно велика, то застосовують полум'я другого виду, в протилежному випадку – першого. За спокійного потоку газів отримують ламінарне полу-м'я, яке здебільшого і використовується. Опис контуру ламінарного полум'я подано вище (див. джерела атомізації). З'ясовано, що стабільний контур полум'я визначається співвідношенням швидкостей горіння (чи швидкості поширення фронту полум'я, $\mathbf{V_г}$) і швидкості подачі газової суміші ($V_п$). Стабільним полум'я буде за умови, коли співвідношення $V_п:V_г=(2\text{-}3):1$. Якщо $V_п>>V_г$, то полум'я гасне, якщо ж $V_п<V_г$, то полум'я заскакує всередину пальника.

У табл. 1.6. наведено суміші газів, які найчастіше застосовують в аналізі, та їхню характеристику.

Таблиця 1.6

Загальна характеристика полум'я

Горючий газ	Окиснювач	Т, К розрахована	Швидкість поширення фронту, $см \cdot с^{-1}$
Світильний газ	Повітря	2100	55
Пропан-бутан	Повітря	2200	–
Ацетилен	Повітря	2450	266
Ацетилен	Оксид азоту(I)	3200	180
Ацетилен	Кисень	3370	2480
Пропан	Оксид азоту(I)	2900	–

Співвідношення компонентів газової суміші може бути стехіометричним і нестехіометричним. Для суміші першого типу мольне співвідношення кисню і вуглецю близьке до 1. За інших співвідношень полум'я матиме окиснювальні чи відновні властивості.

Найважливішою характеристикою полум'я є його температура, яка впливає насамперед на ступінь дисоціації молекул, які вводять у полум'я, а отже, і на концентрацію вільних атомів в одиниці об'єму. Температура залежить від складу горючої суміші (табл. 1.7), а також від стехіометрії полум'я. Реакції і склад газів полум'я видно з табл. 1.7.

Полум'я ацетилен-повітря має високу пропускну здатність, починаючи з 200 нм, слабку власну емісію і високу ефективність атомізації сполук понад 30 елементів. Іонізації зазнають Li –1%, Na – 4%, K – 30%, Pb – 40%, Cs – 65%.

Таблиця 1.7

Склад газів полум'я

Горючий газ	Окиснювач	Реакції в зоні горіння	T, K
Пропан-бутан	Кисень повітря	$2C_3H_8+3O_2\rightarrow 6CO+8H_2$ $2C_4H_{10}+4O_2\rightarrow 8CO+10H_2$ $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$ $2CO+O_2\rightarrow 2CO_2+h\nu$ Хемілюмінесцентна реакція, що зумовлює синьо-фіолетове забарвлення вторинної реакційної зони полум'я	2100
Ацетилен	Кисень повітря	$C_2H_2+O_2\rightarrow 2CO+H_2$ $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$ $2CO+O_2\rightarrow 2CO_2+h\nu$	2450
Ацетилен	Оксид азоту(I)	$C_2H_2+2N_2O\rightarrow 2CO+H_2+2N_2$ $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$ $2CO+O_2\rightarrow 2CO_2$	3200

Найвищу атомізуючу здатність має полум'я $C_2H_2 – N_2O$. Сполуки всіх елементів, потенціал збудження яких не перевищує 6,5 еВ, повністю атомізуються. Проте це полум'я має власну емісію і високий ступінь іонізації елементів з потенціалом іонізації <5,0 еВ.

Треба наголосити на тому, що полум'я має власне випромінювання (фон), яке знижує чутливість методу. Фон створюють радикали і молекули, які утворюються під час згоряння вуглеводнів: радикали C_2 (смуги Свана), OH, CH, молекул CO_2 та ін.

Для врахування власного випромінювання полум'я застосовують модуляцію світлового потоку або вимірюють аналітичний сигнал у зоні полум'я з мінімальним фоновим випромінюванням.

1.3.1. Емісійна фотометрія полум'я

За схемою визначення методом емісійної фотометрії полум'я досліджуваний розчин у вигляді дрібних краплин аерозолю (розмір краплин до 10 мк) за допомогою пневматичного розпилювача вводять у полум'я, де відбуваються складні фізико-хімічні процеси (рис. 1.13).

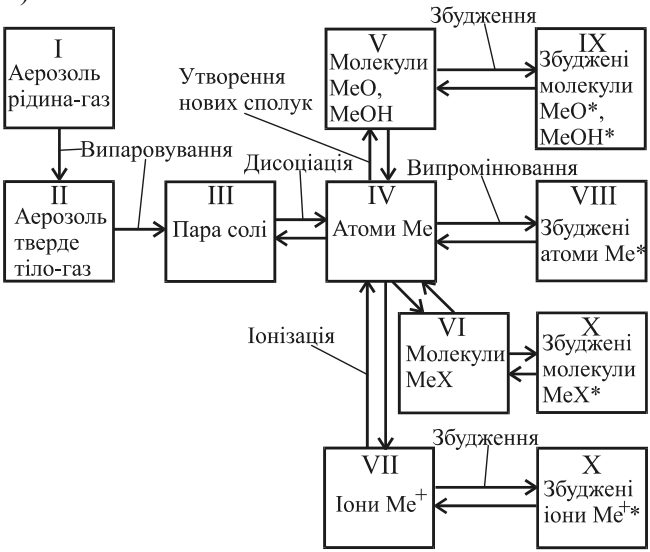


Рис. 1.13. Схема процесів у полум'ї після внесення у нього розчину

Частина атомів збуджується і випромінює характеристичне випромінювання, яке відокремлюється від стороннього за допомогою селектора – світлофільтра чи монохроматора – і потрапляє на фотодетектор – фотоелемент чи фотопомножувач. Фотострум, який виникає, підсилюється і реєструється вимірювальним пристроєм. Отже, аналітичним сигналом у емісійній полуменевій фотометрії є величина фотоструму ***i***, яка пов'язана з концентрацією розчину. На рис. 1.14 зображено схему пристрою для емісійної фотометрії полум'я.

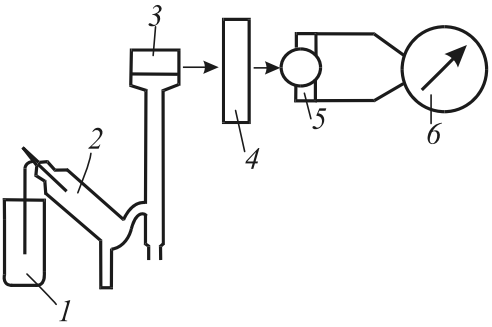


Рис. 1.14. Схема приладу для емісійної фотометрії полум'я:
1 – досліджуваний розчин; *2* – розпилювач; *3* – полум'я; *4* – селектор (світлофільтр чи монохроматор); *5* – фотодетектор (фотоелемент чи фотопомножувач); *6* – реєстратор

Концентрація вільних атомів, які випромінюють і детектуються, залежить від багатьох факторів: ефективності розпилювання розчину, температури полум'я, проходження побічних і конкуруючих процесів – утворення хімічних сполук, іонізації атомів та ін.

Ефективність розпилювання можна оцінити середнім діаметром крапель аерозолю рідина-газ, який залежить від типу розпилювача та фізичних властивостей розчину – в'язкості, густини та поверхневого натягу на межі розчин–газ.

Атомізація речовини в полум'ї відбувається внаслідок термічного розпаду молекул. У відновному полум'ї можливе віднов-

лення молекул частинками, які містять вуглець. Атомізація залежить від природи речовини та температури полум'я. Кількісно може бути оцінена ступенем атомізації (β_a) – відношенням концентрації вільних атомів в одиниці об'єму полум'я до загальної кількості атомів у різних формах (атоми, молекули, іони). В табл.1.8 наведено значення ступеня атомізації для деяких елементів у полум'ї ацетилен–повітря та ацетилен–закис азоту.

Таблиця 1.8

Ступінь атомізації (β_a) для деяких елементів

Елемент	C_2H_2 – повітря	$C_2H_2 – N_2O$
Al	$6 \cdot 10^{-5}$	0,13
Ba	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,17
Cu	0,88	0,66
Fe	0,84	0,83
Na	1,04	0,97

Іонізація атомів призводить до зменшення концентрації вільних атомів і є небажаним для аналізу процесом. Ступінь іонізації залежить від природи атома (потенціал іонізації), температури полум'я та концентрації атомів. Вона зростає, наприклад, від Li до Cs та зі зменшенням концентрації розчину. Для усунення іонізації до розчину додають так звані іонізаційні буфери – розчини солей металів, атоми яких добре іонізують у полум'ї і зсувають рівновагу процесу іонізації в бік вільних атомів. Найчастіше таку роль виконують солі літію:

$$Li \rightarrow Li^+ + e$$ – іонізаційний буфер;

$$K \rightarrow K^+ + e$$ – визначуваний елемент.

На концентрацію вільних атомів у полум'ї суттєво впливають наявні в розчині проби сторонні іони (матричний вплив). Доведено, наприклад, що емісію лужних і лужноземельних металів зменшують іони алюмінію, титану, цирконію, торію та інші, а також аніони неорганічних кислот – фосфатної, сульфатної,

хлоридної (аніонний ефект). Вважають, що матричні компоненти утворюють в полум'ї з визначуваними іонами важколеткі сполуки. Вплив катіонів можна усунути введенням в розчин компонентів, які зв'язують, наприклад, алюміній чи фосфат у термостійкі сполуки і так "вивільнюють" атом лужноземельного металу. Полегшують атомізацію і виконують певною мірою "вивільнюючу" дію комплексанти – ЕДТА, оксихінолін та ін.

Якісний і кількісний аналіз. Основою якісного аналізу в емісійній полуменевій фотометрії є характер випромінювання, тобто розташування лінії чи смуги у спектрі. Інтенсивність випромінювання служить мірою концентрації. Як вже зазначалось, температура полум'я як атомізатора та джерела збудження порівняно невисока, тому в спектрі з'являються лише легкозбуджувані лінії, які називають резонансними. Вони здебільшого дуже інтенсивні, бо відповідають переходам зі значною імовірністю. Кількість таких ліній незначна для кожного елемента, тому спектр досить простий.

Метод емісійної полуменевої фотометрії особливо ефективний для визначення елементів з низькими потенціалами збудження в межах 1,6 – 3,0 еВ. Це лужні та лужноземельні метали.

Таблиця 1.9

Лінії та смуги деяких елементів, за якими їх визначають у полум'ї

Елемент	Атомна лінія, λ, нм	Смуга, $\lambda_{макс}$
Na	589,0 і 589,6	–
K	766,5 і 769,9	–
Li	670,8	–
Ca	422,7	CaO; CaOH: 554,0; 622,0
Sr	460,7	SrO; SrOH: 610,0; 670,0

За молекулярними спектрами емісії визначають Ca, Sr (смуги CaO, CaOH, SrO, SrOH), деякі РЗЕ та B (смуга BO_2). Ліній іонів елементів I–II груп періодичної таблиці в полум'ї немає. У

табл. 1.9 наведено дані стосовно використовуваних у полум'ї та детектованих ліній і смуг.

За апаратурним оформленням і умовами технічної експлуатації метод простий, що дає змогу використовувати його в польових умовах, лабораторіях підприємств тощо.

Метод емісійної фотометрії полум'я – різновид атомної емісійної спектроскопії і до нього можна застосувати залежність між аналітичним сигналом і концентрацією розчину у вигляді уже згаданого вище рівняння Ломакіна–Шайбе

$$I = aC^b,$$

де I – інтенсивність спектральної лінії в полум'ї або пропорційна їй величина фотоструму, і, мкА; a – стала для конкретних умов аналізу, яка залежить від типу полум'я і властивостей проби; С – концентрація елемента в розчині; b – коефіцієнт, який набуває значення ≤ 1.

За малих і великих значень концентрацій $b<1$. У певних межах концентрацій $b = 1$ і тоді $I = aC$ (рис. 1.15).

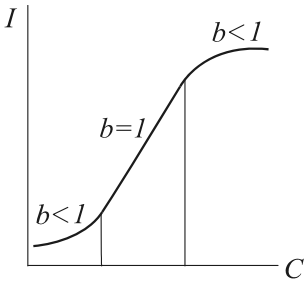


Рис. 1.15. Залежність інтенсивності випромінювання від концентрації

Якщо b<1, то відбувається явище іонізації атомів у полум'ї (малі концентрації) чи самопоглинання (великі концентрації). Для аналізу вибирають концентрації, де між I (i, мкА) та С існує лінійна залежність, і використовують традиційні способи знаходження концентрації – порівняння, градуйованого графіка, стандартних добавок.

У способі порівняння зіставляють сигнали (i, мкА) і концентрації досліджуваного і стандартного розчинів відповідно

$$\frac{i_x}{i_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}},$$

звідки

$$C_x = \frac{i_x \cdot C_{ст}}{i_{ст}}. \qquad (1.20)$$

Надійніші результати можна отримати за варіантом способу порівняння – способом суміжних розчинів. За цим способом готують досліджуваний ($\mathbf{C_x}$) і два обмежуючі за концентраціями стандартні розчини ($\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$) так, щоб $\mathbf{C_1 < C_x < C_2}$.

Вимірявши сигнали для трьох розчинів $\mathbf{i_x}$, $\mathbf{i_1}$, $\mathbf{i_2}$, концентрацію $\mathbf{C_x}$ обчислюють за формулами

$$C'_x = C_1 - \frac{C_2 - C_1}{i_2 - i_1}(i_x - i_1), \qquad (1.21)$$

$$C''_x = C_2 - \frac{C_2 - C_1}{i_2 - i_1}(i_2 - i_x). \qquad (1.22)$$

З двох значень $\mathbf{C'_x}$ та $\mathbf{C''_x}$ беруть середнє. Спосіб суміжних розчинів можна застосувати і у випадку відхилення залежності i – C від лінійної за умови максимального наближення C_1, C_2 до C_x.

Спосіб порівняння використовують для поодиноких визначень чи аналізу проб з різним вмістом визначуваного компонента в пробі.

За способом градуйованого графіка готують серію стандартних розчинів у передбачуваних концентраційних межах і фотометрують послідовно ці розчини і досліджуваний по 2–3 рази, йдучи від розчину з найменшою концентрацією, і навпаки. Будують залежність i – C, якщо вона лінійна, то розраховують параметри прямої $i = a + bC$ способом найменших квадратів. За значенням i_x за рівнянням розраховують концентрацію досліджуваного розчину

$$C_x = \frac{i_x - a}{b}.$$

Особливу увагу треба звернути на сталий режим роботи приладу за час фотометрування (тиск і витрати компонентів газової суміші, робота розпилювача), а також однакову температуру розчинів. Отриману залежність не можна використати в інший час, в інших умовах вона вимагає повторення у разі нових визначень.

У способі добавок порівнюють значення сигналів від досліджуваного розчину і цього ж розчину з відомою добавкою визначуваного компонента. Концентрацію досліджуваного розчину обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{i_x \cdot C_a}{i_{x+a} - i_x}, \qquad (1.23)$$

де $\mathbf{i_x}$, $\mathbf{i_{x+a}}$ – значення сигналів для досліджуваного і розчину з добавкою Са; $\mathbf{C_a}$ – концентрація добавки.

Можна використати і графічний варіант способу добавок (рис. 1.16).

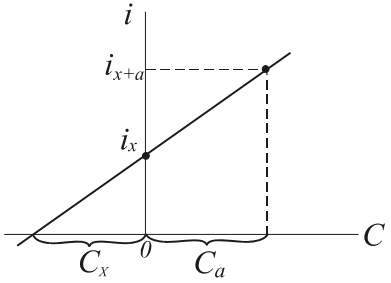


Рис. 1.16. Графічний варіант способу добавок

Спосіб добавок дає змогу врахувати вплив сольового фону на результати визначення, тому його застосовують переважно у визначенні домішок у різноманітних об’єктах, зокрема чистих матеріалах, металах, солях, біологічних об’єктах, реагентах.

Запитання та задачі

1. Природа спектрів атомів. Чому вони мають лінійний характер?
2. Сформулювати головні положення правил відбору.
3. Подати схему спектрально-аналітичного процесу.
4. Дати коротку характеристику атомізаторів в атомно-емісійній спектроскопії.
5. Які перешкоди в атомно-емісійній спектроскопії належать до: а) фізичних; б) хімічних.
6. Які головні характеристики спектральної лінії атома? Від чого залежить інтенсивність спектральної лінії?
7. Назвати причини розширення контуру спектральної лінії атома.
8. Що враховують, вибираючи спектральну лінію для якісного та кількісного аналізу?
9. На чому ґрунтується якісний аналіз за спектрами атомів та які його головні види?
10. Яка пара ліній атомів називається: а) гомологічною; б) аналітичною?
11. Подати рівняння зв'язку для кількісного спектрального аналізу. Способи реєстрації спектрів. Абсолютна та відносна інтенсивність спектральних ліній.
12. Що таке характеристична крива фотографічного шару?
13. Способи кількісного спектрального аналізу у фотометричному та фотографічному варіантах.
14. Дати коротку характеристику хіміко-спектрального аналізу.
15. У чому полягає суть емісійної фотометрії полум'я?
16. Дати коротку характеристику полум'я як атомізатора речовини. Які суміші газів застосовують для отримання полум'я?
17. Головні процеси, які відбуваються в полум'ї при внесенні в нього розчину. Які з них є небажаними? Які частинки можна детектувати у полум'ї?
18. Назвати головні вузли приладу для емісійної полуменевої фотометрії. Суть кількісного полуменевофотометричного визначення речовини та рівняння зв'язку між аналітичним сигналом і концентрацією розчину.
19. Атоми лужних металів у полум'ї C_2H_2- повітря значною мірою іонізовані. Чому в такому випадку іонної емісії або взагалі немає або вона набагато слабша, ніж атомна?

20. Способи знаходження концентрації в емісійній полуменевій фотометрії. Особливості полуменевофотометричних визначень.
21. Метрологічні та аналітичні характеристики методу емісійної атомної спектроскопії.
22. Використовуючи атлас спектра заліза та таблиці спектральних ліній елементів, вибрати та обгрунтувати вибір ліній елементів-домішок для їхнього виявлення і кількісного визначення в сталі:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Елемент	**Mn**	**Cr**	**Si**	**S**	**C**

23. Використовуючи таблиці спектральних ліній, вибрати лінії стандарту (заліза) при визначенні елементів, наведених у попередній задачі.
24. Для визначення довжини хвилі λ_x визначуваних елементів вибрали дві лінії в спектрі заліза з λ_1 = 325,44 і λ_2 = 328,03 нм. Результати вимірювання відстаней на мікроскопі для цих ліній і ліній визначуваних елементів були такими: $в_1$ = 9,10 мм і $в_2$ = 10,52 мм.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
$в_x$, мм	9,26	10,40	10,10	9,42

Обчислити довжини хвиль визначуваних елементів.

25. Визначити вміст хрому в сталі (%), якщо за способом трьох стандартних зразків отримали такі результати:

Параметр	*Стандартний зразок*		
	1	**2**	**3**
C_{Cr},%	0,50	1,25	4,15
ΔS_{Cr-Fe}	0,07	0,30	0,90

	Досліджуваний зразок			
Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
S_{Cr}	0,62	0,70	0,66	0,72
S_{Fe}	0,32	0,31	0,30	0,35

26. Для визначення мангану в сталі за способом трьох стандартних зразків використали гомологічну пару ліній λ_{Mn} =293,31 нм і λ_{Fe} 293,69 нм. За даними таблиці обчислити вміст Mn в сталі, у %

	Стандартний зразок			**Досліджуваний зразок**			
Параметр	1	2	3	**Варіант**	**1**	**2**	**3**
C_{Mn},%	0,07	0,24	0,33		?	?	?
S_{Mn}	0,52	0,88	1,00		0,48	0,76	0,92
S_{Fe}	0,70	0,71	0,75		0,75	0,68	0,71

27. Дослідили декілька ділянок спектра сплаву кольорового металу та виявили найінтенсивніші лінії деяких елементів. З'ясувати, який елемент є основою сплаву, використовуючи дані таблиці (в дужках подано відносні інтенсивності):

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
	M, λ,нм	M, λ,нм	M, λ,нм	M, λ,нм
	Pb, 261,4(2)	Pb, 280,2(6)	Cd, 326,1(1)	Al, 256,3(6)
	Cu, 263,0(5)	Mn, 279,8(4)	Sn, 326,2(3)	Ta, 267,7(5)
	Sn, 266,1(3)	Pb, 266,3(5)	Zn, 328,2(3)	Al, 266,9(5)
	Cu, 276,6(4)	Ge, 265,1(3)	Co, 340,5(4)	Mg, 279,5(4)
	Sb, 285,1(3)	Pb, 261,4(6)	Zn, 334,5(6)	Al, 308,2(8)
	Cu, 282,4(6)	Sb, 259,8(3)	Zn, 330,3(4)	-

28. Для визначення вмісту нікелю в бронзі використали спосіб градуйованого графіка й отримали такі значення почорнінь фотошару для п'яти стандартних зразків:

C_{Ni},%	2,90	3,30	3,75	4,10	4,36
ΔS	0,560	0,640	0,718	0,812	0,916

Для ліній міді отримали $\Delta S_{осн.}$ =0,813, для зразків бронзи отримали значення $\Delta S'_{осн.}$, а для аналітичної пари Ni-Cu у зразках бронзи- $\Delta S'_x$. Обчислити вміст нікелю в бронзі у зразках:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
$\Delta S'_{осн.}$	0,831	0,822	0,814	0,802
$\Delta S'_x$	0,712	0,773	0,832	0,542

29. Під час визначення кремнію в сплаві алюмінію ΔS=0 відповідала концентрації кремнію 0,23%, а для стандартного зразка з C_{Si} =0,72% ΔS=0,48. Обчислити вміст Si у сплаві (%), якщо:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
ΔS_x	-0,14	-0,19	-0,24	-0,08

30. Обчислити довжини хвиль резонансних ліній атомів за заданими потенціалами збудження:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_{зб.}$, еВ	1,80	2,10	1,60	1,32	1,51

31. Обчислити частку збуджених атомів металів у полум'ї C_2H_2 – повітря (2450К) (без врахування іонізації):

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Метал	Rb	K	Li	Mg	Zn
$E_{зб.}$ еВ	1,51	1,60	1,80	4,30	5,80

32. Ступінь атомізації речовини в полум'ї β_a можна оцінити за формулою $\beta_a = \frac{(1-\alpha)\beta_g}{1-\alpha(1-\beta_g)}$, де α – ступінь іонізації атомів; β_g – ступінь дисоціації речовини у полум'ї. Як впливатиме температура полум'я на β_a для солей?

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
Сіль	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$SrCl_2$

33. Калій у зразках природної води визначали методом емісійної фотометрії у полум'ї C_2H_2 – повітря, для чого 200 м води випарували і перевели в

мірну колбу місткістю 25,00 мл. Досліджувані та стандартні розчини фотометрували на фільтрофотометрі та отримали такі результати:

Варіант	1	2	3	4

Стандартні розчини					Зразки природної води				
C_{K^+}, мкг/мл	10	20	40	80		1	2	3	4
і, мкА	8	17	33	65		12	16	22	10

Який з процесів у полум'ї такого типу треба врахувати, що потрібно було б зробити з пробою після її випаровування перед розведенням до остаточного об'єму? За даними фотометрування розрахувати рівняння градуйованого графіка й обчислити вміст калію в мг/мл.

1.3.2. Атомно-абсорбційна спектроскопія

Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) ґрунтується на вимірюванні поглинальної здатності незбудженими атомами елемента характеристичного випромінювання. Атомна пара поглинає випромінювання з енергією, що відповідає енергії відповідних електронних переходів. Ці переходи, яким відповідають абсорбційні лінії, є типовими переходами атомів з основного стану у збуджений; переходи з одного збудженого стану в інший малоймовірні, тому відповідних ліній у спектрі практично немає. Полуменевий спектр абсорбції містить лише резонансні лінії атомів, які за своїм походженням пов'язані з переходами з основного незбудженого рівня на найближчий збуджений. Важливо зазначити, що довжина хвилі резонансної абсорбційної лінії ідентична до довжини хвилі емісійної лінії, що відповідає тому самому переходу.

Як і в методі атомно-емісійної спектроскопії (АЕС), в методі ААС потрібна попередня атомізація проби. Якщо в АЕС аналітичний сигнал залежить від концентрації збуджених атомів, то в ААС – від концентрації атомів в основному незбудженому стані. В методі ААС вимірюють послаблення інтенсивності монохроматичного потоку, який проходить через атомну пару. По суті, метод ААС як і метод молекулярної спектроскопії, мають ту саму основу – основний закон світлопоглинання. Послаблення потоку

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-K_\nu N_\nu \ell}, \text{ звідки } \lg\frac{I_0}{I_t} = A = K_\nu N_\nu \ell, \qquad (1.24)$$

де I_0 – інтенсивність монохроматичного потоку, що падає на поглинаючий шар атомної пари; I_t – інтенсивність монохроматичного потоку послабленою атомною парою потоку; A – оптична густина атомної пари; K_ν – коефіцієнт атомного поглинання, що залежить від природи атома й енергії фотона; N_ν – концентрація атомів в атомізаторі, здатних поглинати енергію з частотою ν; ℓ – товщина поглинального шару.

Для сукупності атомів в атомізаторі (моль/л)

$$K_\nu = \int K_\nu d\nu . \qquad (1.25)$$

Значення K_ν, знайдених експериментально, на декілька порядків більше за молярний коефіцієнт поглинання молекул чи іонів в розчині. Наприклад, для атома Cd в атомізаторі, яким є полум'я пропан-повітря, з концентрацією атомів $2{,}7\cdot10^{-4}$ моль/л при ℓ=8,0 см, A=0,60 значення K_ν (λ=228,8 нм)$=2{,}3\cdot10^{8}$. Велике значення K_ν для атомів Cd, як і інших атомів, не дає підстав стверджувати про високу чутливість методу ААС. Як і в методі молекулярної спектроскопії, аналітичний сигнал в ААС є різницею двох вимірюваних величин $\lg I_0 - \lg I$, яка не може бути дуже малою (чутливість), а при їхньому наближенні збільшується помилка при відніманні.

За постійних умов атомізації та режиму роботи приладу концентрація атомів в атомізаторі ($\mathbf{N_\nu}$) прямо пропорційна концентрації елемента в розчині (**C**), тобто

$$A = \lg\frac{I_0}{I} = kC, \qquad (1.26)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який охоплює коефіцієнт атомного поглинання, коефіцієнт переходу від N_ν до C та сталу величину товщини поглинаючого шару ℓ.

Величину k, змістом якої є інструментальна чутливість, знаходять експериментально за даними графічної залежності А–С.

Для визначення елемента методом ААС вихідною пробою є розчин цього елемента, який за допомогою розпилювача вносять у полум'я чи дозатором в електротермічний атомізатор. Схему приладу з полуменевим атомізатором зображено на рис. 1.17.

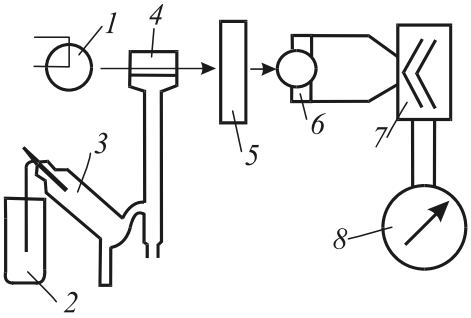


Рис. 1.17. Схема приладу для атомно-абсорбційної фотометрії полум'я:
1 – джерело монохроматичного випромінювання; 2– досліджуваний розчин; 3 – розпилювач; 4 – полум'я; 5 – селектор (світлофільтр чи монохроматор); 6 – детектор (фотоелемент чи фотопомножувач); 7 – підсилювач фотоструму; 8 – реєстратор

Розпилювач пневматичного типу (3) постачає аерозоль рідина-газ і є кутової (рис. 1.17) чи концентричної (частіше) конфігурації. Його ефективність залежить від конструкційних особливостей, тиску газу-розпилювача та фізичних властивостей розчину. Як атомізатори в ААС використовують полум'я та випаровування з поверхні (електротермічні атомізатори). Роль атомізатора полягає лише у переведенні проби в атомізований стан, але не у збудженні атомів.

Полуменевий атомізатор (рис. 1.18) в ААС, як і в АЕС, це пальник, але щілинного типу з певною довжиною пробігу променя (товщини поглинаючого шару ℓ), збільшення якого дає змогу підвищити величину **A** і, отже, чутливість визначення.

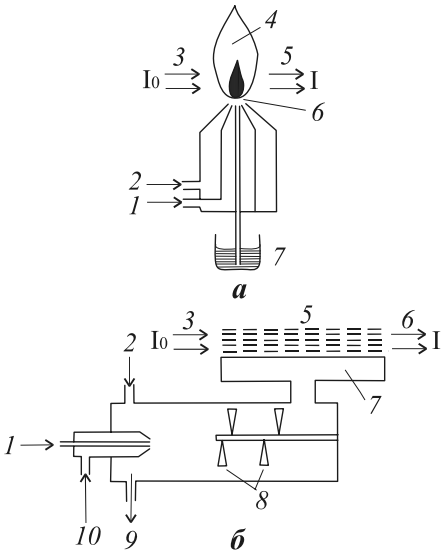


Рис. 1.18. Пальник для ААС:
а – звичайний прямотічний пальник: *1* – окиснювач; *2* – горючий газ; *3* – джерело монохроматичного випромінювання; *4* – полум'я; *5* – до селектора; *6* – розпилена проба; *7* – проба.
б – щілинний пальник: *1* – проба; *2* – потік горючого газу; *3* – джерело монохроматичного випромінювання; *4* – розпилена проба; *5* – полум'я; *6* – до монохроматора; *7* – щілина пальника; *8* – збирач крапель; *9* – окиснювач; *10* – злив

Найпоширенішими горючими сумішами є світильний газ–повітря (1500 –1800 ºС), ацетилен–повітря (2200 – 2300ºС), ацетилен–закис азоту (2700 – 2950ºС). Перевагою полум'я як атомізатора треба назвати стабільність, невисоку ціну, простоту обслуговування. Головний недолік – невисока ефективність атомізації (детальніше про полум'я як атомізатор див. метод АЕС, полум'я).

Електротермічні атомізатори. Головні фактори, які зменшують чутливість визначення атомізацією у полум'ї, – побічні реакції і невеликий час перебування частинок ($\sim 10^{-3}$ с) у просвічуваній зоні. Усунути ці фактори можна атомізацією в спеціальній

печі (обмеженому об'ємі) та інертній атмосфері, де немає небажаних побічних реакції. Така піч повинна швидко (протягом секунд) і відтворювано нагріватися до потрібної температури (від 50 до 3000ºС) і мати малу масу (для зменшення теплової інерції). Ще в 1961 р. Б.В. Львов вперше сконструював графітову кювету для електротермічної атомізації речовини, яка далі неодноразово модернізувалася. Графіт виявився чи не єдиним матеріалом, який придатний для цієї мети. Розміри кювети: декілька сантиметрів довжиною з внутрішнім діаметром коло 1 см (рис. 1.19). Кювета швидко нагрівається струмом великої сили ~100 А, а проба атомізується за декілька секунд.

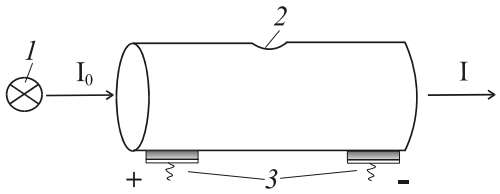


Рис. 1.19. Схема електротермічного атомізатора для методу ААС:
1 – джерело монохроматичного випромінювання; *2* – отвір для внесення проби; *3* – електричні контакти

Через отвір (2) вносять пробу. Найчастіше пробу готують у вигляді розчину, який вносять мікрошприцем. Можна вносити і тверду пробу. Для запобігання вигорання графіту кювету поміщають в атмосферу інертного газу – переважно аргону високої чистоти.

Температуру печі регулюють спеціальним пристроєм з програмним управлінням. Програма поділяється на три етапи: висушування проби, її випаровування та атомізація. Температуру атомізатора можна змінювати стрибками чи поступово зі сталою швидкістю.

Для пояснення процесу атомізації запропоновано два механізми.

1. Атомізацію летких сполук ($t_{пл}$<2000ºС) можна пояснити випаровуванням проби з нагрітої поверхні з наступним термічним розкладанням на атоми.
2. Проба термічно дисоціює до відповідних оксидів, які потім відновлюються до металу вуглецем стінок печі або оксидом вуглецю в газовій фазі

$$MeO + C \leftrightarrow Me + CO,$$

$$MeO + CO \leftrightarrow Me + CO_2.$$

Другий механізм переважає при атомізації термічно стійких сполук. Утворення карбідів – процес, який запобігає зниженню межі виявлення таких елементів, як Nb, Ta, W, B, U. Здебільшого швидкість атомізації, мабуть, перевищує швидкість карбідоутворення. Крім того, нові конструкції графітових атомізаторів з дуже високою швидкістю наростання температури на стадії атомізації (10^3–$1{,}5\cdot10^3$ ºС/с) дають змогу визначати такі елементи, як B і U.

Перевагою електротермічної атомізації є висока чутливість визначення (10^{-10} – 10^{-13} г) за невеликого об'єму проби – 0,5 – 10 мкл. Чутливість визначення пов'язана з ефективністю атомізації, значним часом перебування проби в атомізаторі та відновлюваними властивостями матеріалу – графіту. Варто додати і можливість вимірювання сигналу в вакуумній УФ-ділянці (<186 нм), де розміщені інтенсивні абсорбційні лінії неметалів – P, Si, As та ін. Недолік графітових атомізаторів – значне неселективне поглинання (див. далі), зумовлене розсіюванням світлового потоку димом, що містить частинки проби, а також недисоційованими молекулами матриці. Електротермічна графітова атомізація поступається полуменевій за відтворюваністю результатів визначення – 5–10% щодо 1–2% для полум'я.

Для підвищення ефективності атомізації деякі елементи перед введенням у полум'я перетворюють у леткі продукти: гідриди (Sn,

Pb, As, Bi, Se, Te) відновленням сполук сильними відновниками в кислому середовищі, наприклад, боргідридом натрію $NaBH_4$, фториди – SiF_4, BF_3, ефіри – $B(OCH_3)_3$. Введення летких сполук у полум'я дає змогу підвищити чутливість визначення в 10–50 разів.

Для визначення ртуті користуються тільки хімічною атомізацією – попереднім відновленням металу з її сполук в розчині. Залежно від природи сполуки ртуті використовують різні відновники. Для відновлення неорганічних сполук найчастіше застосовують солянокислий розчин $SnCl_2$. Після відновлення пари ртуті потоком повітря переводять у кювету, де її просвічують монохроматичним випромінюванням з λ=253,7 нм. Процедуру відновлення і все визначення проводять при кімнатній температурі, тому цей метод називається методом "холодної пари". Він високочутливий (~1 нг/мл), тому його активно використовують для визначення ртуті у водах, повітрі виробничих приміщень і інших об'єктах.

Джерела випромінювання. В методі ААС застосовують спеціальні джерела монохроматичного випромінювання, які повинні відповідати двом головним вимогам (умови Уолша):

1) максимум абсорбційної лінії елемента повинен збігатися з максимумом лінії випромінювання джерела;
2) напівширина контура лінії випромінювання джерела повинна бути не менш, як у 2–2,5 раза меншою від напівширини абсорбційної лінії.

Перша вимога практично завжди реалізується, а другій відповідають сучасні джерела монохроматичного випромінювання – лампи з порожнистим катодом, безелектродні газорозрядні лампи та інші джерела. На рис. 1.20 зображено схему лампи з порожнистим катодом.

Катод виготовляють із визначуваного металу чи покривають шаром цього металу. Корпус лампи – це кварцевий чи скляний балон, який заповнюють аргоном чи гелієм під тиском 10–20 мм

рт. ст. До електродів прикладають напругу, яка забезпечує так званий тліючий розряд, який локалізується всередині катода. Під впливом струму розряду (5–30 мА) інертний газ іонізує і катіони газу бомбардують катод, вибиваючи атоми металу в газову фазу. Там ці атоми збуджуються і випромінюють енергію, характерну для цього металу. Отже, спектр випромінювання лампи – атомний спектр матеріалу катода та випромінювання іонів газу – наповнювача. З цього спектра за допомогою монохроматора виділяють одну чи декілька найінтенсивніших ліній. Завдяки досить низькій температурі плазми всередині лампи (~800 К) і низькому тискові газу-наповнювача розширення ліній за рахунок ефектів Доплера і Лоренца незначне. В деяких лампах є кілька катодів різних елементів, тому їх називають поліелементними.

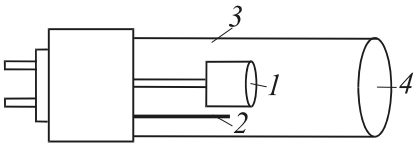


Рис.1.20. Схема лампи з порожнистим катодом:
1 – циліндричний катод; *2* – вольфрамовий анод; *3* – корпус лампи; *4* – вікно

Для визначення As, Bi, Sb, Se, Te, Tl, Pb запропоновано безелектродні розрядні лампи з високочастотним збудженням (наприклад, ВСБ-2). Сферичний чи циліндричний балон невеликого розміру (2–3 см в діаметрі) зі скла чи кварцу вакуумують і наповнюють інертним газом під невеликим тиском. У балоні міститься невелика кількість визначуваного металу чи його солі. Якщо балон помістити в індуктор ВЧ-генератора, через який пропускають змінний струм, то газ-наповнювач іонізується. Іони газу прискорюються електричним полем і у разі зіткнення з атомами металу збуджують їх. Безелектродні лампи мають високу

інтенсивність випромінювання, проте менш надійні в роботі, ніж лампи з порожнистим катодом.

Є певні успіхи в конструюванні ламп зі змінною частотою (потужні ксенонові лампи), які дають безперервний спектр і потребують монохроматорів з великою роздільною здатністю. Є спроби використовувати лазери з перебудовуваною частотою. Ці джерела дають дуже вузькі лінії і дають змогу визначати навіть ізотопи елементів.

Перешкоди в ААС. В методах АЕС і ААС трапляються перешкоди різної природи, які впливають на результати аналізу. Зокрема, варто звернути увагу на спектральні перешкоди, наприклад, емісію полум'я. Монохроматор між полум'ям і детектором здебільшого усуває випромінювання в полум'ї, проте не усуває емісії з довжиною хвилі, λ, яку вибрали для аналізу. Фонове випромінювання в АЕС компенсують за допомогою модуляції (періодичної зміни інтенсивності) світлового потоку. За допомогою механічного чи електричного модулятора детектор отримує сигнали двох типів – змінний від джерела і постійний від полум'я, що дає підстави реєструвати виправлений сигнал як різницю між сумарною інтенсивністю та фоновою.

Головна перешкода в методі ААС – неселективне поглинання (фон), до якого належать:

1) молекулярне, зумовлене поглинанням молекул і радикалів – продуктів перетворення матриці: SO, SO_2, SO_3, PO, NO, CaO, CaOH, MgOH, NaCl, KBr, KJ і ін. Фонове поглинання залежить від положення молекулярних смуг цих молекул і радикалів;
2) поглинання зумовлене розсіюванням монохроматичного потоку твердими частинками матриці, які не встигли випаруватися. Розсіювання може бути релеєвським, якщо діаметр частинок не перевищує 0,1% довжини хвилі монохромату і звичайним розсіюванням більшими частинками при розпилюванні розчинів з досить значними концентраціями (2 – 10%). В УФ частині спектра розсіювання збільшується (при λ<250 нм) і неселек-

тивне поглинання відповідно теж збільшується пропорційно λ^{-4} (закон Релея).

За наявності неселективного поглинання вимірюваний сигнал абсорбції ($A_{сум}$) складається з сигналу абсорбції визначуваного елемента (A_x) та неселективного поглинання ($A_{нп}$)

$$A_{сум} = A_x + A_{н.п.}$$

Для корекцій A_x застосовують декілька способів:

- використання "нульового" розчину, що містить всі компоненти, крім досліджуваного. Це найліпший спосіб, але реально важко виконувати;
- за сусідньою нечутливою (неабсорбційною) лінією визначуваного чи іншого елемента. Наприклад, для врахування неселективного поглинання у разі визначення Ni використовують поблизу розміщені неабсорбційні лінії для Ni – 231,6 нм чи Pb –220,4 нм. У разі визначення Mg – лінію кадмію з λ=283,7 нм, Ca – лінію заліза з λ= 421,9 нм

Є сучасні автоматичні способи корекції неселективного поглинання, для чого атомізатор поряд з джерелом монохроматичного випромінювання опромінюють джерелом неперервного спектра – дейтерієвою лампою (дейтерієва корекція фону). Випромінювання лампи (поліхроматичне) практично не поглинають атоми визначуваного елемента, але поглинають молекулярні форми фону. Електронна система приладу здатна розділити сигнали від обох джерел і автоматично врахувати поглинання фону. Сучасні пристрої дають змогу врахувати $A_ф \leq 0{,}20$. Ще один сучасний спосіб врахування фону ґрунтується на тому, що атомізатор поміщають у магнітне поле, де лінії атомів зміщуються, а смуги фону залишаються незмінними. Періодично вмикаючи і вимикаючи магнітне поле (аналогічно до модуляції потоку) та вимірюючи сигнали з полем і без нього, можна знайти виправлене значення сигналу навіть при великих значеннях фону – до A=1,0–2,0.

Варто, зрештою, наголосити на тому, що такі спектральні перешкоди, як перекривання абсорбційних ліній атомів в ААС, на відміну від АЕС, практично неможливі, бо спектри абсорбції містять набагато менше ліній, ніж спектри емісії.

Фізико-хімічні перешкоди. Перешкоди цього типу такі самі, що і в методі АЕС: неповна атомізація, утворення термостійких сполук, зокрема у полум'ї. Тому подібними є і засоби зменшення перешкод – введення в розчин різних добавок – вивільнюючих, таких, що полегшують випаровування, які називають модифікаторами матриці. Для електротермічної атомізації засобом, який зменшує взаємні впливи елементів, може бути контроль температури атомізації (програмування температури) зі стадіями: випаровування розчинника (100 – 120 ºС), стадії озолення (500 – 800 ºС), атомізації (1500 – 2000 ºС), відпалювання поверхні атомізатора з метою його очищення (до 2700 ºС).

Якісний і кількісний аналіз методом ААС. В основу якісного аналізу за допомогою ААС покладено наявність сигналу абсорбції, який відповідає довжині хвилі абсорбційної лінії визначуваного елемента. Відсутність можливості сканування спектра абсорбції і необхідність зміни джерела для якісного аналізу є недоліком ААС, який поступається методу АЕС.

Для кількісного аналізу метод ААС – один з найчутливіших і ефективних для одноелементного визначення більшості металів. Для кількісного аналізу використовують головне рівняння зв'язку

$$A = kC, \qquad (1.27)$$

де **A** – оптична густина атомної пари; k – коефіцієнт інструментальної чутливості; **C** – концентрація розчину чи вміст визначуваного елемента.

Для знаходження концентрації (вмісту) застосовують способи градуйованого графіка, стандартних добавок і спосіб порівняння. В методі ААС залежність **A–C** здебільшого відхиляється від лінійної

через неповне випаровування частинок аерозолю, впливом розсіювання світлового потоку та його недостатньою монохроматичністю. Часто використовують спосіб стандартних добавок, оскільки перешкоди, пов'язані з матричним ефектом, мають фізико-хімічну природу і з погляду метрології є мультиплікативними. До того ж метод ААС – це метод аналізу розчинів, тому спосіб добавок легко реалізувати.

Метрологічні характеристики та порівняння з АЕС. В період інтенсивного розвитку методу ААС існувала думка про суттєві переваги його над АЕС з погляду чутливості. Справді, в методі ААС аналітичний сигнал визначають незбудженими атомами, частка яких практично дорівнює загальній концентрації атомів. Наприклад, у полум'ї при 2500 К лише ~0,02% атомів Na в будь-який момент перебуває у збудженому 3p-стані, а при 3000 К – близько 0,09%. Проте ця перевага ААС над АЕС компенсується тим, що поглинальна здатність є результатом порівняння двох сигналів $\lg I_0$ і $\lg I$, а їхня близькість обмежена. Тепер визнано, що в більшості випадків ці методи не конкурують, а доповнюють один одного. Справді, елементи, які визначають методом АЕС, не ті самі, які переважно визначають методом ААС. Правильне і зворотне твердження. Зазначене вище підтверджує той факт, що більшість сучасних спектрофотометрів для полум'я можуть працювати в емісійному та абсорбційному режимах. Орієнтовно межі визначення в ААС для більшості елементів оцінюють в 10^{-6}–10^{-4}, а в полуменевому і 10^{-9} – 10^{-7} % мас. в електротермічному варіантах. Діапазон визначуваних вмістів лімітується точністю вимірювання **A** – від сотих значень до 1,0, тобто діапазон вмістів, які визначають методом ААС, не перевищує 1–2 порядків.

Відтворюваність результатів а ААС, зокрема в полуменевому варіанті, вища, ніж в АЕС. Значення Sr становлять 0,005 – 0,05 для полуменевого і 0,02 – 0,10 для електротермічного варіантів.

Перевагою полуменевої ААС над АЕС є менша температурна залежність кількості незбуджених частинок порівняно з кількістю збуджених. Наприклад, при 2500 К коливання температури в 20 К призводить до зміни кількості атомів Na в 3p-стані на 8%, тоді як у тих самих умовах кількість незбуджених атомів змінюється лише на 0,02%. Коливання температури виявляє вплив на сигнал абсорбції через збільшення загальної кількості атомів. Збільшення температури сприяє також розширенню абсорбційних ліній, тому при абсорбційних вимірюваннях треба регулювати температуру.

Селективність в ААС вища, ніж в АЕС. Атомно-абсорбційна полуменева фотометрія належить до найселективніших спектральних методів. Селективність обмежена не спектральними, а фізико-хімічними перешкодами, які ще не досконало вивчені, тому в кожному конкретному випадку аналізу вибирають засоби для їхнього усунення, зважаючи найперше на природу об'єкта аналізу.

Запитання та задачі

1. Подати рівняння зв'язку між аналітичним сигналом у методі ААС і: а) концентрацією атомів у полум'ї; б) концентрацією речовини у розчині.
2. Назвати головні вузли приладу для методу ААС у: а) полум'ї; б) методі з ЕТА.
3. Які головні переваги ЕТА перед полум'ям? Назвати основні запропоновані механізми процесу атомізації у графітовій кюветі.
4. Дати визначення ступеня атомізації речовини у полум'ї. Які фактори впливають на цю величину?
5. Принципи дії джерел характеристичного випромінювання в ААС та вимоги до них. Які типи цих джерел застосовують у практиці аналізу?
6. Способи корекції неселективного поглинання в методі ААС.
7. Які типи перешкод характерні для ААС та засоби їхньої мінімізації?
8. Чим зумовлена висока селективність методу ААС?
9. Молярний коефіцієнт поглинання атомів металів у полум'ї на 2–3 порядки перевищує цю характеристику речовини у розчині. Чому в такому випадку чутливість визначення в ААС не дуже відрізняється від чутливості фотометричного визначення?

10. Способи визначення концентрацій розчину в ААС. Назвати головні причини відхилення від лінійності градуйованого графіка.
11. Цинк у природній воді визначали методом ААС при λ = 213,8 нм, для чого дві порції законсервованої води по 100 мл випарували до 10,0 мл. До однієї з них додали 2,0 мл стандартного розчину цинку з T_{Zn} = 10 мкг/мл. Фотометруванням обох розчинів у полум'ї пропан-бутан-повітря отримали значення оптичних густин полум'я 0,080 і 0,116. Обчислити концентрацію цинку у воді (мг/л).
12. У зразках нафти ванадій визначали методом ААС після розведення зразків масою в 1,0 г у 20 разів метилізобутилкетоном з наступним розпилюванням їх у полум'ї ацетилен-повітря і визначенням ванадію способом градуйованого графіка в межах 0,2 10^{-2} – 2,0 10^{-2} %. Відповідно до взятих концентрацій стандартних розчинів нафти отримали значення оптичних густин полум'я (табл.). Обчислити вміст V (%) у зразках нафти.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
$\mathbf{A_x}$	0,060	0,092	0,180	0,310
$\mathbf{C_{ст.}, \%\times 10^2}$	0,2	0,5	1,0	2,0
$\mathbf{A_{ст.}}$	0,040	0,105	0,210	0,405

13. У зразках міді срібло визначали методом ААС, для чого наважки зразків масою 0,5 г розчинили у HNO_3 (1:1) при нагріванні. Одержані розчини переносили в мірні колби місткістю 25,0 мл, розводили до позначки водою і добре перемішували. Розчини розпилювали у полум'я ацетилен-повітря, вимірюючи сигнал абсорбції при λ = 328,4 нм. Неселективне поглинання ($A_ф$) контролювали за лінією олова при λ = 326,2 нм, яке становило 0,007. Обчислити вміст Ag (%) у зразках міді за даними (див. табл.)

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
$\mathbf{C_{ст.}}$**, мкг/мл**	0,05	0,10	0,20	0,50
$\mathbf{A_{ст.}}$	0,035	0,065	0,120	0,290
$\mathbf{A_x}$	0,045	0,055	0,085	0,065

1.4. Молекулярна абсорбційна спектроскопія

Абсорбційну спектроскопію можна класифікувати за типом випромінювання, яким користуються – УФ чи видимого, інфрачервоного, рентгенівського і т.д. З іншого боку, розрізняють види спектроскопії за частинками, які поглинають: молекулярну, атомну, іонну.

У цьому розділі розглянемо абсорбційну молекулярну спектрокопію в УФ- і видимій ділянці, яка займає провідне місце в

аналітичній практиці і яку іноді називають фотометрією. Терміни спектрофотометрія і фотоколориметрія пов'язані з засобами, які використовують при вимірюванні абсорбційної здатності – спектрофотометрів і фотоколориметрів.

Об'єктом фотометричних вимірювань найчастіше є розчин, яким заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними прозорими стінками.

Фотометрія ґрунтується на вимірюванні поглинання світлового потоку. Поглинання можна уявити як двоступеневий процес – переведення молекули чи атома в електронно-збуджений стан

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

з наступною дезактивацією

$$M^* \rightarrow M + \text{теплота}.$$

Наслідком дезактивації може бути фотохімічне перетворення речовини чи люмінесценція. Оскільки час життя збудженого стану M* дуже незначний (10^{-8} – 10^{-9} с), то концентрація збуджених молекул у будь-який момент також мізерна, чому відповідає і незначний тепловий ефект реакції дезактивації. У зв'язку з цим поглинання речовиною світлового потоку не супроводжується помітним перетворенням, що надає переваг абсорбційній спектроскопії.

1.4.1. Основний закон світлопоглинання (закон Бугера–Ламберта–Бера)

Закономірності абсорбції випромінювання можна застосовувати для всіх ділянок спектрального діапазону – від рентгенівського до радіовипромінювання. Абсорбційний метод ґрунтується на вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає, з відомою товщиною шару.

Розглянемо поглинання потоку монохроматичного випромінювання з інтенсивністю I_0 прозорим середовищем (розчин, газ, тверде тіло) з певною товщиною шару. Частина потоку буде селективно поглинатися, незначна частина буде відбиватися і інтенсивність потоку зменшуватиметься. Позначимо поглинуту частину потоку через $I_{погл}$, відбиту – $I_{відб}$ і ту, що вийшла з поглинаючого середовища – через I. Тоді матимемо

$$I_0 = I + I_{погл} + I_{відб}. \qquad (1.27)$$

Надалі візьмемо за поглинаюче середовище істинний розчин з концентрацією ***C***. Величина $I_{відб}$ дуже незначна порівняно з I та $I_{погл}$. Крім того, у фотометричному аналізі завжди порівнюють поглинання досліджуваного розчину з поглинанням розчину порівняння чи розчинника, які поміщають у таку саму кювету, як і досліджуваний розчин. Тому величиною $I_{відб}$ можна знехтувати. Величину $I_{погл}$ визначити інструментально складно, тому для оцінки поглинальної здатності порівнюють I_0 та I; зокрема, відношення I_0/I називається послабленням потоку, n. Вона залежить від природи речовини і товщини шару розчину ℓ

$$I_0/I = n^{\ell}. \qquad (1.28)$$

Після логарифмування

$$\lg I_0/I = \ell \lg n = k\ \ell\ , \text{ де } k = \lg n\ .$$

Величину $\lg I_0/I$ називають оптичною густиною А середовища (розчину)

$$A = \lg I_0/I. \qquad (1.29)$$

Для величини **А** використовують і терміни “поглинальна здатність”, “екстинція” (Е). Залежність А від k та ℓ називають законом Бугера-Ламберта.

У 1882 р. Бер довів, що поглинальна здатність речовини в розчині залежить від кількості поглинаючих центрів на шляху світлового потоку, тобто концентрації розчину

$$A = \lg I_0/I = k\,C\,\ell. \qquad (1.30)$$

Якщо концентрацію розчину речовини, що поглинає світло, подати в молях на літр, а товщину шару в сантиметрах, то коефіцієнт k виражає величину ***молярного коефіцієнта поглинання*** і позначається літерою ε. Фізичний зміст **ε** – оптична густина 1 М розчину, що міститься в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см. Розмірність молярного коефіцієнта – л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ (**A** – безрозмірна величина). Значення **A** змінюється в межах $0{,}0 - \infty$; діапазон, в якому похибка вимірювання **A** є прийнятною, становить 0,0–1,0. Іншою величиною, що характеризує поглинальну здатність монохроматичного потоку середовищем, є величина пропускання **T** (пропускна здатність, прозорість, коефіцієнт пропускання), який виражають в частках одиниці чи відсотках. Зв'язок між T, I_0 та I має вигляд

$$T = \frac{I}{I_0}. \qquad (1.31)$$

Враховуючи залежність $A = \lg I_0/I = \varepsilon C \ell$, можна довести, що

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon C \ell} \text{ або } I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C \ell}. \qquad (1.32)$$

Поділивши ліву і праву частини цього рівняння на ***I*** і прологарифмувавши отриманий вираз, матимемо зв'язок між **A** та $\varepsilon C \ell$

$$1 = \frac{I_0}{I} \cdot 10^{-\boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{C} \ell}$$

і

$$\lg \frac{I_0}{I} = \mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{C} \ell.$$

Зв'язок між A і T

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T. \qquad (1.33)$$

Рівнянням $A = \lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon C\ell$, в якому **А** як аналітичний сигнал лінійно залежить від ***С***, користуються як основним рівнянням зв'язку для визначення концентрації за експериментально виміряною величиною **А**. Про способи знаходження концентрації див. далі.

Основний закон світлопоглинання можна застосовувати і до розчинів, які містять декілька речовин, що поглинають. Для суміші оптично активних речовин, які поглинають монохроматичний потік незалежно, тобто за умови, що між компонентами немає взаємодії. Можна записати $A_{сумарна}=A_1+A_2+A_3+\ldots+A_n$, де індекси відповідають компонентам 1, 2, 3 … n. Цей додаток до основного закону називають правилом адитивності оптичних густин і активно застосовують у фотометричному аналізі сумішей.

1.4.2. Спектри поглинання

У молекулярній спектроскопії вивчають поглинальну здатність молекул простих чи складних, які вибірково поглинають світлову енергію. Інтенсивно поглинається енергія, яка близька до енергії збудження поглинаючих форм елементів, а ймовірність її поглинання відрізняється від нуля. Молярний коефіцієнт поглинання, що відповідає енергії збудження, досягає найбільших значень.

Залежність поглинальної здатності (оптичної густини) чи молярного коефіцієнта поглинання речовини від частоти чи довжини хвилі називається спектром поглинання. Найчастіше таку залежність подають у координатах $A(\varepsilon) - \lambda$. У деяких випадках можуть бути доцільними інші форми графічного зображення спектрів поглинання $A(\varepsilon) - \nu(\bar{\nu})$, $\lg A(\varepsilon) - \nu(\lambda, \bar{\nu})$ та ін. Характер молекулярних спектрів відрізняється від атомних – на відміну від лінійчастих спектрів атомів спектри вільних молекул чи сполук у розчинах є смугами меншої чи більшої ширини з одним чи декількома максимумами. Складність спектра поглинання визначається будовою молекули та її оточення (розчинник,

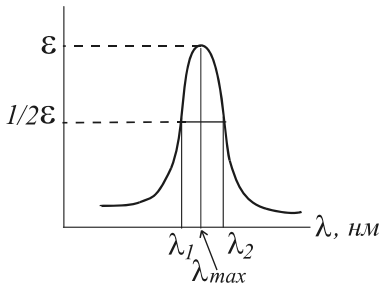


Рис. 1.21. Головні характеристики простого спектра поглинання індивідуальної речовини в розчині

сторонні молекули, іони). Для аналізу найважливішими є такі характеристики спектра: форма смуги поглинання, положення смуги за шкалою довжин хвиль чи частот, кількість максимумів та висота.

Форму типового простого спектра поглинання речовини в розчині зображено на рис. 1.21.

Згідно зі статистичними законами поглинання світлового потоку пов'язують з імовірністю цього процесу стосовно молекули забарвленої сполуки, яка загалом пропорційна до інтегральної площі $\int_0^\infty \varepsilon(\nu)d\nu$, що обмежується контуром кривої поглинання. Імовірність поглинання світла пов'язують з так званою силою осцилятора f, фізичний зміст якої – відношення середнього значення осцилюючого заряду в молекулі до заряду одного електрона. Величина f прямопропорційна до площі під кривою спектра поглинання і її можна подати у вигляді емпіричної залежності

$$f = 4{,}33 \cdot 10^{-9} \int_0^\infty \varepsilon(\nu)\mathrm{d}\nu \,. \qquad (1.34)$$

Очевидно, чим імовірніший перехід, тим більше значення f. Якщо перехід електрона дозволений, то f близьке до 1; заборонені переходи характеризуються дуже малими імовірностями та, відповідно, значеннями f. Наприклад, для переходу $S \rightarrow T$ значення $f \sim 10^{-7}$. Для аналізу важливим є не інтегральне поглинання, а поглиння при певній довжині хвилі (значення молярного коефіцієнта поглинання при λ_{max}).

Форму і положення смуги використовують для ідентифікації речовини (якісний аналіз); значення $\varepsilon_{\lambda max}$ визначає чутливість, а

$\Delta\lambda=\lambda_2-\lambda_1$ характеризує селективність визначення. Значення $\Delta\lambda$ коливаються в межах від 20–30 нм до 100–120 нм і більше.

При поглинанні квантів світла зростає внутрішня енергія молекули, яка є сумою енергії коливання атомів ($E_{кол}$) обертання молекули як цілого ($\mathbf{E_{оберт}}$), енергії руху електронів ($E_{ел}$):

$$E_{сум}= E_{кол}+ E_{оберт}+ E_{ел}.$$

Ці види енергії дуже відрізняються: $E_{оберт}<<E_{кол}<<E_{ел}$. Кількісно це приблизно відповідає відношенню 1:100:1000.

Спектри обертання в аналізі використовують дуже рідко; коливні, які відповідають енергетичним рівням 200 – 5000 $см^{-1}$ (3 – 60 кДж/моль), є основою методів ІЧ-спектроскопії. Молекулярна абсорбційна спектроскопія ґрунтується на вивченні електронних спектрів молекул, сполук та іонів у розчині. Для збудження електронів потрібна енергія, яка перевищує 60 кДж/моль (≤2000 нм). Зміна енергії електрона пов'язана з електронними переходами, які відображаються появою смуг у спектрі молекул, оскільки на енергетичні рівні електронів накладаються коливні, які призводять до розмивання спектра.

Згідно з положеннями методу молекулярних орбіталей електрони в молекулі можуть перебувати на зв'язувальних, незв'язувальних і розпушувальних орбіталях. На схемі (рис. 1.22) показано енергетичні рівні, характерні для різних молекулярних орбіталей.

У звичайних умовах більшість молекул перебуває в основному електронному та коливному стані, а коливні переходи відбуваються при незмінному електронному стані. Електронні переходи найскладніші, бо на них накладаються коливні, а за певних умов і обертальні переходи. Як видно зі схеми (рис. 1.19), найбільшій енергії відповідає $\sigma\rightarrow\sigma^*$-перехід, пов'язаний зі збудженням внутрішніх електронів. Йому відповідає енергія в далекій УФ-ділянці ($E_{зб}\geq600$ кДж/моль, $\lambda\leq200$ нм). Такі переходи характерні при збудженні насичених вуглеводнів (смуги в межах

200–300 нм). Переходи $n \rightarrow \pi$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ є типовими для молекул зі спряженими зв'язками. З погляду аналізу перехід $n \rightarrow \pi^*$ важливий, особливо для неорганічних сполук, тому що значення ε_λ в максимумі смуги надто велике і навіть перевищує 10^4. Такі переходи притаманні комплексам, які називають переходами з перенесенням заряду, а самі сполуки називають комплексами з перенесенням заряду. До них належать тіоціанатний комплекс Fe(III), фенантролінат Fe(II), J^{3-}, комплекс Fe(III) з $Fe(CN)_6^{4-}$ ("берлінська блакить") та ін.

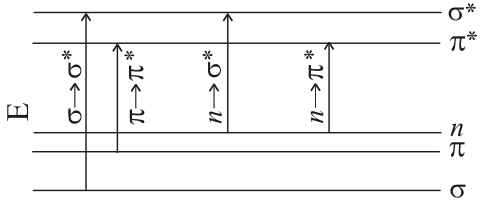


Рис. 1.22. Схема електронних рівнів та енергії відповідних електронних переходів

Комплекс з перенесенням заряду утворюється тоді, коли один з компонентів (іон металу чи ліганд) має властивості донора, а інший – акцептора електронів. Внаслідок поглинання енергії відбувається перехід електрона групи донора на орбіталь акцептора. Отож, збудження молекули є наслідком редокс-процесу всередині молекули.

В більшості випадків акцептором електронів є іон металу. Виняток становить о-фенантролінат феруму (II), де акцептором електрона є ліганд, а донором – іон $Fe(H_2O)_6^{2+}$.

1.4.3. Молярний коефіцієнт поглинання

Молярний коефіцієнт поглинання $\boldsymbol{\varepsilon}$ в головному рівнянні фотометричного аналізу $\mathbf{A = \varepsilon C}\ell$ характеризує внутрішні властивості речовини і є найважливішою її оптичною характеристикою, визначає чутливість фотометричної реакції і методу. Він не залежить від товщини поглинаючого шару й інтенсивності

падаючого потоку. Графічно залежність А–*С* має вигляд прямої з тангенсом кута нахилу α (рис. 1.23)

$$\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{C}} = \mathrm{tg}\alpha = \varepsilon\ell\,. \qquad (1.35)$$

Якщо товщина шару ℓ стала, то tgα визначає інструментальну чутливість фотометричного визначення.

Загалом залежність А – *С* має вигляд рівняння прямої А=*a*+*bC*, де *a* – відрізок, який відтинає пряма від осі ординат; *b* – тангенс кута нахилу прямої до осі концентрацій; параметри прямої *a* і *b* обчислюють способом найменших квадратів за даними вимірювання оптичних густин серії розчинів з відомими концентраціями.

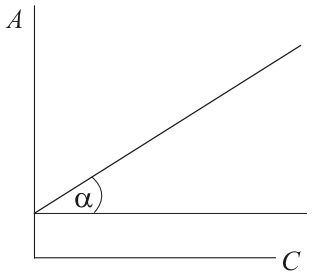


Рис. 1.23. Графічна форма основного закону світлопоглинання

Величина ε визначається природою речовини, а також умовами перебігу фотометричної реакції. Кількісне значення **ε** коливається в широких межах – від десятків (прості аквакомплекси Cu(II), Cr(III)) до максимально можливих значень ~10^5 (комплекси металів з ціаніновими та трифенілметановими барвниками). Якщо віднести це максимальне значення до однієї молекули $10^5/6{,}02\cdot10^{20}=1{,}6\cdot10^{-16}$ з кількості молекул на площі в 1000 см^2 ($6{,}02\cdot10^{23}:10^3= 6{,}02\cdot10^{20}$) для розчину об'ємом 1 л в кюветі з ℓ=1 см, то значення $1{,}6\cdot10^{-16}$ можна назвати молекулярним коефіцієнтом поглинання. Формально він відповідає непрозорій частині молекули в см^2. Великі молекули барвників мають лінійні розміри до 1 нм, тобто площу **S** = πr^2≅ 10^{-14}см^2. З попереднього розрахунку та значення **S** випливає, що "непрозора площа" молекули становить $\frac{1{,}6\cdot10^{-16}}{10^{-14}} \sim 1\%$. Тому навіть такі міркування дають підставу

прийняти за максимальне значення **ε** порядку 10^5. Ця величина, до речі, підтверджена квантово-механічними розрахунками.

Значення **ε** залежить від довжини хвилі монохроматичного потоку, який використовують при фотометричних визначеннях, тому застосовують запис $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$, тобто зазначають довжину хвилі. Якщо потік поліхроматичний, який отримують за допомогою світлофільтрів, то величина **ε** залежатиме якоюсь мірою від якості фільтра, а саме – ширини смуги пропускання. Здебільшого, числове значення $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$ дещо більше за значення **ε**, отримане з фільтром з максимумом **λ** смуги пропускання фільтра за умови однакових умов утворення забарвленої сполуки.

Щоб наголосити на значенні таких умов в оцінці **ε**, розрізняють поняття ефективного молярного коефіцієнта поглинання $\bar{\varepsilon}_\lambda$ та істинного його значення $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$. Теоретично істинне значення $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$ можна одержати за таких умов:

1) строгої монохроматизації світлового потоку;
2) за умови, що цей потік поглинає сполука одного складу;
3) відомою є концентрація цієї сполуки;
4) немає взаємодії цієї сполуки зі сторонніми іонами та розчинником;
5) немає впливу іонної сили розчину на її утворення.

Оскільки низка цих умов не виконується, то фактично маємо справу з ефективним значенням $\bar{\varepsilon}$. Цим пояснюється і розбіжність значень **ε**, наведених в літературі для однієї і тієї самої сполуки. Величину $\bar{\varepsilon}_\lambda$ обчислюють за рівнянням основного закону світлопоглинання, вимірявши значення **A** для розчину з відомими концентрацією ***C***, моль/л та товщиною шару ℓ, см

$$\bar{\varepsilon}_\lambda = \frac{A}{C\ell}.$$

Значення ε_λ деяких сполук, які використовують в аналітичній практиці, наведено в табл. 1.9.

Надійно знайдене значення $\bar{\varepsilon}_\lambda$, характерне для заданих умов утворення сполуки в розчині і розраховане для декількох її концентрацій, може бути базою обчислення концентрації розчину (спосіб молярного коефіцієнта). Для знаходження значення $\bar{\varepsilon}_\lambda$, близького до істинного, існують спеціальні методи, серед яких активно використовують метод Комаря М.П.

Таблиця 1.9

Близькі до істинних значення ε_λ забарвлених сполук у водному розчині

Сполука	λ, нм	ε_λ
Аміакат купруму(II)	750	$1{,}2\cdot10^2$
Перманганат-іон	528	$2{,}4\cdot10^3$
Диметилгліоксимат нікелю(II)	470	$1{,}3\cdot10^4$
Фенантролінат феруму(II)	508	$1{,}1\cdot10^4$
Тетрайодид бісмуту	465	$1{,}0\cdot10^4$
Тіоціанат феруму(III)	480	$7{,}0\cdot10^3$
Трисульфосаліцилат заліза	420	$6{,}0\cdot10^3$
Пероксидний комплекс титану(IV)	410	$7{,}5\cdot10^2$

1.4.4. Відхилення від основного закону світлопоглинання

Лінійна залежність між A і C за сталих ε_λ і ℓ не завжди зберігається. В цьому випадку треба говорити про відхилення від основного закону світлопоглинання, виявити причини відхилення та їх усунути. Деякі з обмежень застосування основного закону мають фундаментальний характер: наявність взаємодії між частинками поглинаючої сполуки в розчині з достатньо значними концентраціями (>0,01 М) та залежності $\boldsymbol{\varepsilon_\lambda}$ від коефіцієнта

заломлення розчину. У зв'язку з цим фотометричні визначення проводять в розведених (<0,01 М) розчинах. Одна з суттєвих причин відхилення має інструментальний характер і зумовлена немонохроматичністю світлового потоку.

Практично рідко використовують строго монохроматичний потік, тому можна очікувати відхилення від основного закону. Якщо вибраний потік відповідає смузі 1 (рис. 1.24), де значення **А** мало змінюється зі зміною λ, то відхилення буде мінімальним. І навпаки, для смуги 2, в межах якої помітна зміна А, матимемо відхилення від основного закону. Для зменшення чи усунення відхилення треба поліпшити монохроматизацію потоку – замінити параметри на такі, що мають вищий ступінь монохроматизації.

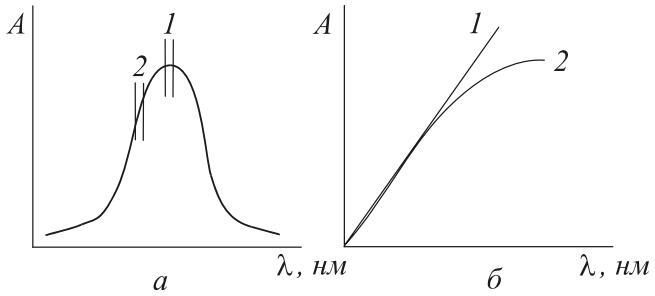


Рис. 1.24. Вплив немонохроматичного потоку
на відповідність основного закону:
а – співвідношення смуг і спектра поглинання;
б – залежності, які ілюструють відповідність основному закону

Численними є хімічні фактори, які спричиняють відхилення від основного закону. Ці фактори зумовлені участю поглинаючої речовини, наприклад, забарвленого комплексу, в конкуруючих реакціях – протолізу іона металу та ліганду, полімеризації центрального іона в комплексній сполуці, утворення комплексів іншого складу, таутомерних перетворень реагента. Щоб максимально уникнути впливу конкуруючих реакцій, проходження основного процесу оптимізують, тобто створюють умови максимального

виходу аналітичної форми металу. Ці умови спричинені запропонованою методикою фотометричного визначення.

1.4.5. Якісний молекулярний абсорбційний аналіз

Молекулярний спектр поглинання специфічний для речовини, тому може бути основою її ідентифікації: порівнюючи спектральні характеристики (форму спектра, положення максимумів, мінімумів) невідомої речовини і передбачуваної чистої (стандарта) можна зробити висновок про хімічну ідентичність речовин. Хоча на відміну від ІЧ-спектрів застосування спектроскопії у видимій і УФ-ділянці менш ефективне, бо молекулярні смуги не виявляють їхньої тонкої структури, все ж вона може дати корисну інформацію про наявність чи відсутність функціональних груп у молекулах органічних речовин (спряжений зв'язок, ароматичне ядро, азо- чи нітрогрупа тощо).

Треба враховувати вплив розчинника на характер молекулярної смуги поглинання, який головно впливає на положення максимуму та знімає тонку коливну структуру молекули. Такі наслідки впливу характерні для полярних розчинників. У неполярних розчинниках спектри подібні до спектрів газоподібного стану речовини. Очевидно коли йдеться про ідентифікацію речовини, то варто використовувати той самий розчинник для проби і стандарту. Надійність ідентифікації збільшується, якщо її виконати для декількох розчинників, змінивши умови дослідження. Для якісного аналізу органічних речовин у видимій і УФ-ділянках є спеціальні каталоги спектральних характеристик та атласи спектрів.

1.4.6. Кількісний молекулярний абсорбційний аналіз

Кількісний аналіз з використанням молекулярних спектрів поглинання – найпоширеніший у практиці аналітичної хімії. Метод

має порівняно високу чутливість – нижня межа визначення може досягати значень 10^{-6}, а в окремих випадках і 10^{-7} моль/л. Досягається і достатньо висока вибірковість за рахунок оптимізації умов вибору: pH, концентраційних умов, усунення впливу сторонніх компонентів. Спектрофотометричні визначення достатньо високоточні, і лежать у межах декількох відсотків, а у диференційному варіанті – десятих відсотка.

Метод універсальний, тому що дає змогу визначати численні неорганічні й органічні речовини, які поглинають у доступній спектральній ділянці. За допомогою реакцій комплексоутворення коло таких речовин значно розширюється. Метод простий у реалізації, не вимагає надто дорогої апаратури, відзначається експресністю аналізу. Характерна риса сучасної фотометрії – автоматизація серійних визначень, наприклад, моніторингу довкілля, контролю виробничих процесів. Можливості методу очевидні з величезного нагромадженого теоретичного й експериментального матеріалу. За кількістю літератури метод не має собі рівних.

1.4.7. Реакції, які використовують у фотометрії

До реакцій, які використовують у фотометрії, ставлять багато вимог, які здебільшого збігаються з вимогами стосовно аналітичних реакцій взагалі. Головні з них – висока чутливість, вибірковість, швидкість і високий вихід забарвленого продукту реакції, його стабільність в часі тощо.

В арсеналі методу дуже багато реакцій різних типів, з різною частотою їхнього застосування залежно від завдань аналізу. Бабко А.К. запропонував виділити такі типи забарвлених сполук.

1. Комплекси металів з неорганічними лігандами – тіоціанати (визначення Fe, Co, Mo, W, UO_2^{2+}, Re, Nb), галогеніди (Bi, Tl, Cu, Fe); аміакати та комплекси з органічними

амінами (Cu, Fe, Co, Ni); пероксидні комплекси металів (Ti, V, Mo, V, Nb); гетерополікислоти (P, Si, As, V, W).

2. Комплекси металів з органічними лігандами – хелатні сполуки з фенолами і оксикислотами; барвниками, які містять ОН-групи (алізарин, алюмінон, еріохромціанін та ін.); комплекси з забарвленими реагентами з фенольною і азовмісною групами (о-оксихінолін, ксиленовий оранжевий) азо- і азометиновими барвниками (1(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) та 4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР), торон II, арсеназо III); комплекси металів з реагентами, що містять оксимну чи нітрозо-групу (1-нітрозо-2-нафтол, нітрозо-R-сіль, оксими); комплекси металів з сірковмісними реагентами (тіонну =C=S та тіольну =C–SH групи) (диетилдитіокарбамат, дитизон, тіосечовина та ін.).
3. Різнолігандні комплекси різних типів: у координаційній сфері металу різні ліганди MeZY, комплекси іон металу – органічна основа – негативний ліганд $[MeLm]^{n+}An^{n-}$, сполуки ацидокомплексів металів з основними барвниками (іонні асоціати), потрійні гетерополікомплекси та ін.
4. Різнометальні комплекси: у сфері комплексу один ліганд і два метали (Me'–Me''–L), сполуки з різними ступенями окиснення того самого елемента (сполуки типу "турнбулевої сині" чи "берлінської блакиті", хлоридні комплекси Cu(I) і Cu(II)).
5. Малорозчинні сполуки та сполуки адсорбційного характеру (червоні "лаки" Al(III), Zr(IV) з алізарином, алюмінооном; сполуки Mg(II) з магнезонами).
6. Реакції окиснення-відновлення (Mn, Cr, Ni, As, J^-, Br^- і ін.)
7. Реакції синтезу та руйнування органічних сполук (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-).
8. Акваіони металів (Cu, Ni, Co, Cr).

1.4.8. Оптимізація умов утворення забарвлених сполук

Досягнення потрібної точності та відтворюваності результатів фотометричного визначення забезпечують вибором реагента й умовами проведення фотометричної реакції. Реагент вибирають, зважаючи на специфіку взаємодії визначуваної речовини з певними аналітичними групами реагентів, які так і називають – специфічними аналітичними угрупованнями. Вони є специфічними на окремі іони металу (металів) і сприяють селективності їхнього визначення. Крім того, треба, щоб забарвлені сполуки були досить стійкими і визначеного складу.

Наприклад, для іонів Co(II) специфічним угрупованням є розміщені в ортоположенні нітрозо- і оксигрупа, Cu(II) – тіо- і аміногрупа в одній молекулі реагента, Ni (II) – оксимне угруповання =C=N–OH.

Специфічність реагентів можна оцінити за критеріями, які сформулював А.К. Бабко.

1. Якомога більша контрастність фотометричної реакції, тобто різниця довжин хвиль максимумів поглинання забарвленого комплексу і реагента. Якщо $\Delta\lambda = \lambda_{комп} - \lambda_{реаг} \geq 100$ нм, то така реакція належить до контрастних.
2. Найбільші різниця і відношення молярних коефіцієнтів поглинання комплексу і реагента $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{комп} - \varepsilon_{реаг}$ і $\varepsilon_{комп}/\varepsilon_{реаг}$.
3. Найбільший інтервал pH, в межах якого оптична густина розчину забарвленого комплексу залишається сталою.
4. Найбільша різниця значень pH утворення забарвленого комплексу і реагента.

У рівнянні основного закону світлопоглинання під значенням концентрації (C) треба розуміти концентрацію оптично активної форми елемента, його рівноважної концентрації $[MeR_n]$

$$A = \varepsilon_\lambda [MeR_n] \ell,$$

тому умови отримання цієї форми визначальні для фотометричного аналізу, бо визначають результат аналізу, зокрема його точність. Якщо для реакцій окиснення-відновлення характерним є практично повне перетворення у вибраних умовах вихідної форми елемента у фотометровану, то значно складнішим є питання вибору умов реакції комплексоутворення – основного типу реакцій у фотометрії. До ускладнень призводять процеси протолізу, ступеневого комплексоутворення, недостатня стійкість комплексу, забарвлення реагенту, його стійкість стосовно розчиненого кисню та інших окиснювачів, наявність конкуруючих реакцій за участю сторонніх компонентів. Частину цих факторів можна передбачити та врахувати їхній вплив, якщо знати природу комплексних форм та їхню стійкість.

Важливим фактором є кислотність розчину, в якому формується забарвлений комплекс. Залежно від природи комплексу його вихід буде мало залежати від кислотності, якщо в його утворенні бере участь аніон порівняно сильної кислоти. Кислотність середовища повинна забезпечувати лише умови утримування іона металу в розчині. Комплекси Fe(III) з іонами SCN^-, Bi(III) з J^- утворюються в кислому середовищі за сталої та надлишкової концентрації реагенту KSCN та KJ відповідно.

Якщо комплекс утворюється за участю реагенту, який є слабкою кислотою HR, то вихід комплексу залежить від pH, оскільки концентрація активної форми реагенту R^- залежить не тільки від загальної концентрації реагенту, але є також функцією pH

$$HR + H_2O \rightarrow H_3O^+ + R^-.$$

Комплексоутворення Fe(III) з сульфосаліциловою кислотою є доброю ілюстрацією цього: залежно від pH утворюються різні комплекси – моно-, ди- та трисульфосаліцилат.

Не менш важливими є концентраційні умови комплексоутворення. Залежно від стійкості комплексу потрібно більший чи менший надлишок реагенту. Він може бути збільшеним, якщо виникає потреба в усуненні впливу супутніх елементів. При

визначенні феруму з сульфосаліциловою кислотою наявні в розчині Al(III), Zn(II), Cd(II) зв'язують надлишком кислоти у безбарвні комплекси. Якщо супутні елементи утворюють забарвлені комплекси з реагентом, то значення має співвідношення констант стійкості визначуваного та стороннього елемента. Якщо їхні концентрації співмірні, то можна довести, що помітний вплив стороннього компонента (похибка визначення в межах 1%) буде помітним за умови, що $\beta_{Me_xR} : \beta_{MeR} \geq 10^4$, де Me_xR, MeR – комплекси досліджуваного та стороннього елемента відповідно.

Сторонні компоненти можна зв'язувати в оптично неактивні комплекси. Наприклад, при визначенні мангану в сталі у вигляді MnO_4^- перед окисненням Mn(II) в розчин, крім потрібних для окиснення компонентів, додають ортофосфатну кислоту для зв'язування Fe(III) у безбарвний комплекс. Так само роблять при визначенні Ti(IV) пероксидним методом. Як комплексуючий агент активно застосовують солі винної, цитратної кислоти, комплексон III та ін.

Заважаючий вплив аніонів Cl^-, F^- усувають випаровуванням розчину з концентрованою H_2SO_4; PO_4^{3-} – осадженням у вигляді $BiPO_4$ чи відокремленням за допомогою аніонного обміну.

Значні труднощі спричиняють аніони органічних кислот та органічні речовини взагалі. Щоб усунути їхній вплив, використовують переважно традиційні способи "мокрого" та "сухого" окиснення. Звичайно, вдаються і до відокремлення компонентів, які заважають, їхнім осадженням, відгонкою, екстракцією, електролізом і цементацією, хроматографічними методами. Популярними виявилися так звані гібридні методи: поєднання різних відокремлень з наступним визначенням компонента. Серед них особливе місце займають екстракційно-фотометричні методи (див. далі).

1.4.9. Умови фотометрування

Отриману в оптимальних умовах форму елемента фотометрують, тобто вимірюють оптичну густину розчину А. Якщо в розчині є один компонент, то для вимірювання вибирають довжину хвилі, що відповідає максимуму поглинання фотометрованої форми (λ_{max}), бо це забезпечить найвищу чутливість визначення. Якщо користуються фотоколориметром, то вибирають відповідний світлофільтр. Схеми однопроменевого чи двопроменевого приладу для вимірювання **А** чи пропускання **Т** показано на рис. 1.25.

Світлофільтри (селектори) – засоби, які виділяють певну спектральну ділянку. Конструктивно їх поділяють на скляні та інтерференційні. Кожен світлофільтр характеризується кривою пропускання, тобто залежністю **Т**,% – λ, та напівшириною смуги пропускання. Смуга пр пускання коливається в межах кількох десятків нм для скляних і значно вужча (10–12 нм) для інтерференційних. З двох фільтрів ліпший той, для якого більший коефіцієнт Т і менша напівширина смуги пропускання. Щоб правильно вибрати фільтр, треба знати спектр поглинання досліджуваного розчину. Бажано максимальне перекривання кривих поглинання та кривої пропускання фільтра чи наближення максимуму поглинання сполуки в розчині (λ_{max}) до довжини хвилі максимального пропускання ($\mathbf{T}_{max}$) світлофільтра. Орієнтовно при виборі світлофільтра використовують відоме правило, що колір фільтра повинен доповнювати колір розчину. Якщо потрібно вибрати фільтр з двох (чи більше) наявних з близькими характеристиками, то обирають той, з яким оптична густина розчину найбільша.

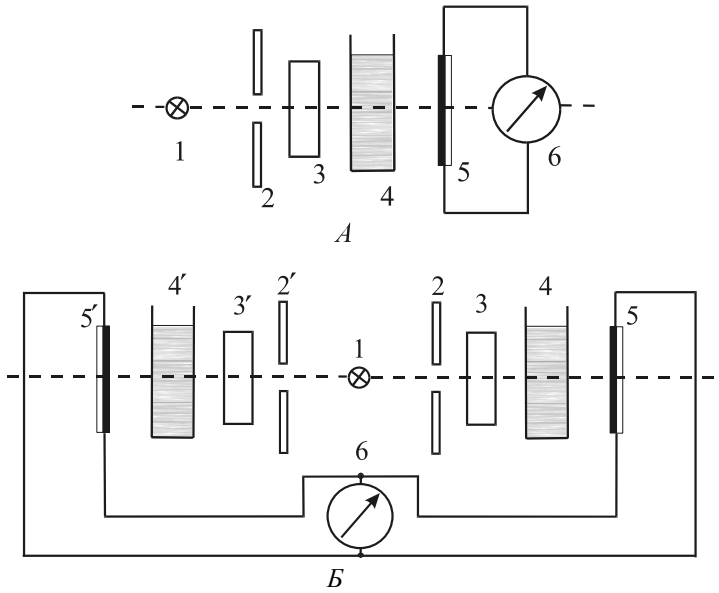


Рис. 1.25. Схеми однопроменевого (*А*) та двопроменевого (*Б*) фотоколориметра чи спектрофотометра:
1 – джерело випромінювання; *2,2′* – діафрагми (щілини); *3,3′* – фільтри (монохроматори); *4,4′* – кювети з досліджуваним розчином та розчином порівняння; *5,5′* – фотодетектори; *6* – реєстратор (гальванометр)

Робочими значеннями **А** є межі 0,1–1,0, в яких середня відносна похибка визначення концентрації за рахунок похибки вимірювання **А** найменша.

Цей самий критерій використовують, вибираючи товщину поглинального шару ℓ. Хоч з основного закону значення А пропорційне ℓ за сталих ε_λ і С і здавалося б варто прагнути до максимальних значень ℓ, бо відносна похибка зменшується зі збільшенням ℓ, проте не варто виходити за межі А=1,0. За великих ℓ зростають втрати за рахунок розсіювання потоку розчином, тому ℓ>5,0 см практично не використовують, враховуючи головне – зростання похибки визначення С при А>1,0.

Вимірювання **А** розчину завжди проводять стосовно розчину порівняння, при виборі якого враховують відповідність його складу досліджуваному розчину. Найліпшим варіантом є той, коли розчином порівняння є розчин холостого досліду. Часто за розчин порівняння беруть воду чи інший прозорий у цих умовах розчинник, вводячи поправку на поглинання сторонніми компонентами. Неправильний вибір розчину порівняння може призвести до систематичної похибки фотометричного визначення.

Способи визначення концентрації. Залежно від вимог, які поставлено до аналізу, природи об'єкта аналізу та інших факторів вибирають один з таких способів знаходження концентрації визначуваного компонента: градуйованого графіка, порівняння оптичних густин, стандартних добавок та молярного коефіцієнта. За способом градуйованого графіка готують серію (5-6) стандартних розчинів за вибраних оптимальних умов. Серія повинна обмежувати можливі зміни концентрацій досліджуваного розчину. Бажано, щоб у межах серії зберігався основний закон світлопоглинання, а оптичні густини серій вкладалися в оптимальні межі з найкращою відтворюваністю результатів (0,1–1,0). Фотометрують серію розчинів при вибраних значеннях λ чи $\lambda_{макс}$ світлофільтра та ℓ і будують залежність А – С, яка повинна бути прямою, що проходить через початок координат. Якщо є систематична похибка і графік не проходить через початок координат, то рівняння прямої графіка матиме вигляд

$$A = a + bC,$$

де a і b – параметри графіка, які розраховують способом найменших квадратів.

Якщо основний закон не зберігається у вибраному концентраційному інтервалі, то для побудови графіка використовують більшу кількість розчинів, які відрізняються між собою за концентрацією не більше, ніж на 10%.

Розрізняють такі варіанти градуйованого графіка:

– графік для чистих стандартних розчинів, побудований в оптимальних умовах виконання фотометричної реакції і його не завжди можна використати для обчислення концентрації розчинів, які містять іони, що заважають;
– графік побудований у присутності окремих чи всіх компонентів проби, вплив яких вивчено. Цей варіант реалізувати доволі складно, особливо у випадку складних об'єктів.

Спосіб градуйованого графіка застосовують у випадку серійних аналізів однотипних проб, у разі виконання важливих завдань – арбітражу, атестації стандартних зразків і т.п.

Спосіб порівняння ґрунтується на порівнянні оптичних густин досліджуваного ($\mathbf{A_x}$) і стандартного ($\mathbf{A_{ст}}$) розчинів

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

$$\text{звідки } C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}}. \qquad (1.36)$$

Реакцію утворення забарвленої сполуки в обох розчинах проводять в аналогічних умовах. Цей спосіб застосовують при поодиноких визначеннях і він вимагає обов'язкового збереження основного закону, тому концентрацію стандартного розчину вибирають якомога ближчою до концентрації досліджуваного.

Можна застосовувати й інший варіант способу порівняння: готують два стандартні розчини з концентраціями $\mathbf{C_1}$ і $\mathbf{C_2}$ так, щоб $\mathbf{C_1<C_x<C_2}$. Розрахунок концентрації досліджуваного розчину можна провести за двома стандартними розчинами за формулами

$$C'_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1}(A_x - A_1); \qquad (1.37)$$

$$\text{і } C''_x = C_2 - \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1}(A_2 - A_x). \qquad (1.38)$$

Значення $\mathbf{C'_x}$ і $\mathbf{C''_x}$ усереднюють. Якщо $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$ і $\mathbf{C_x}$ близькі, то цей варіант є точнішим за попередній.

Різновидом способу порівняння є спосіб добавок. Він ґрунтується на порівнянні оптичних густин досліджуваного розчину ($\mathbf{A_x}$, $\mathbf{C_x}$) і того ж розчину, але з відомою добавкою ($\mathbf{C_a}$) визначуваного компонента ($\mathbf{A_{x+a}}$). Обчислюють $\mathbf{C_x}$ за формулою

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_a}{A_{x+a} - A_x} \qquad (1.39)$$

за умови, що кінцеві об'єми обох розчинів однакові. Якщо враховувати розведення розчину внаслідок доданої добавки, то

$C_a = C_{доб} \cdot V_{доб} / V_{x+a}$, а $A_{x+a} = A_x \cdot \frac{V_x + V_{доб}}{V_x}$ і тоді

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{доб} \cdot V_{доб}}{V_{x+a}\left(\frac{V_x + V_{доб}}{V_x} - 1\right) \cdot A_x}, \qquad (1.40)$$

де $C_{доб}$, $V_{доб}$ – концентрація додаваного розчину та його об'єм відповідно.

За графічним варіантом способу добавок (краще виготовити декілька розчинів з добавками) по осі абсцис відкладають величину (концентрацію) добавки, починаючи відлік від нуля (рис. 1.26.). По осі ординат відкладають відповідні значення оптичних густин. Відрізок $\mathbf{OC_x}$, що його відтинає пряма, проведена через точки A_x, A_{x+a_1}, A_{x+a_2}, A_{x+a_3} ... від осі концентрацій, відповідає визначуваній концентрації $\mathbf{C_x}$.

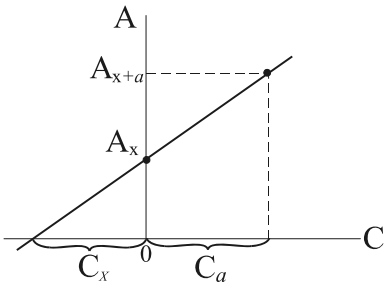


Рис. 1.26. Градуйований графік за способом добавок

Спосіб добавок доцільно застосовувати при визначенні домішок компонентів на фоні великих вмістів іншого (інших) компонента. Вимагає відповідності основному закону світлопоглинання. Якщо значний солевий фон або якщо домішки взаємодіють з реактивом, то лінійність між А і С може не зберігатися і тоді для врахування впливу домішок застосовують спеціальні прийоми. Наприклад, найпростіше якомога більше наблизити значення C_x, C_{x+a_1}, C_{x+a_2} і тоді похибка за рахунок цього зменшиться.

Ще одним різновидом способу порівняння є спосіб молярного коефіцієнта, за яким концентрацію $\mathbf{C_x}$ розраховують з рівняння основного закону

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon_\lambda \cdot \ell}.$$

Готують декілька (≥3) розчинів фотометрованої форми з відомими концентраціями визначуваного компонента в умовах аналізу, вимірюють значення **А** і за рівнянням основного закону обчислюють величину $\bar{\varepsilon}_\lambda$. Середнє значення ефективного молярного коефіцієнта використовують у подальшому для обчислення C_x.

Якщо є потреба в наближеній оцінці концентрації C_x, то беруть табличні значення ε_λ.

1.4.10. Фотометричний аналіз двокомпонентних систем

У практиці фотометричного аналізу виникає потреба визначати окремі компоненти в дво- і полікомпонентних забарвлених системах. В основу аналізу таких систем покладено правило адитивності оптичних густин. Найпростішим прикладом таких систем є забарвлений продукт на фоні забарвленого реактиву (комплекс Co(III) з нітрозо-R-сіллю + нітрозо-P-сіль, комплекс Al(III) з алюміноном + алюмінон, комплекс Bi(III) з ксиленовим оранжевим + ксиленовий оранжевий тощо). Іншими типами двокомпонентних систем є наявність у розчині двох забарвлених продуктів різних елементів чи того самого елемента (MnO_4^- + $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ + CrO_4^{2-}, $TiOH_2O_2^{2+}$ + $VO_2H_2O_2^+$). Забарвлений продукт реакції може формуватися на фоні іншого іона, що має власне забарвлення ($Cr_2O_7^{2-}$ + $Cu(H_2O)_4^{2+}$, MnO_4^- + $Ni(H_2O)_4^{2+}$).

Спектрофотометрія дає змогу визначати декілька забарвлених компонентів в одному розчині без попереднього їхнього розділення. У випадку системи забарвленого продукта і забарвленого реагенту важливою є контрастність реакції, тому вибирають довжину хвилі зі спектра поглинання продукта, при якій реагент поглинає мінімально чи не поглинає зовсім. В будь-якому випадку погли-нання реагенту враховують у холостому досліді, врнаховуючи правило адитивності оптичних густин. Для міцних комплексів ($\beta \geq 10^{15}$) і у відсутності ступеневого комплексоутворення та коли немає потреби у великому надлишку реагенту, треба враховувати поглинання не всього реагенту, а тої його частини, яка залишилась у рівновазі з комплексом (незв'язаної його частини).

Якщо в розчині є два забарвлені компоненти, то можливі три випадки:

1) спектри поглинання компонентів не перекриваються, так що можна вибрати довжини хвиль для вимірювання поглинання кожним компонентом. Для забезпечення чутливості визначення, звичайно, вибирають значення $\lambda_{макс}$;

2) спектри поглинання компонентів частково перекриваються, але можна вибрати довжину хвилі чи спектральну ділянку, де поглинанням одного з компонентів можна знехтувати.

Аналіз суміші такого типу можна розглянути на прикладі фотометричного визначення Cr і Mn у формі $Cr_2O_7^{2-}$ і MnO_4^-.

Розчин суміші спочатку фотометрують при λ~550 нм (зелений світлофільтр) і за градуйованим графіком 1 (рис. 1.27.) на Mn знаходять його вміст у розчині. За графіком 2, побудованим для MnO_4^- при λ~430 нм (синій світлофільтр) знаходять оптичну густину, яка відповідає цьому вмісту Mn. Оптична густина розчину суміші, виміряна при ~430 нм (синій світлофільтр) є сумарним поглинанням MnO_4^- і $Cr_2O_7^{2-}$ (графік 3)

$$A_{430} = A_{430}^{MnO_4^-} + A_{430}^{Cr_2O_7^{2-}} .$$

Якщо від A_{430} відняти $A_{MnO_4^-}$ (синій фільтр), то отримають оптичну густину розчину $Cr_2O_7^{2-}$ при λ~430 нм. За графіком на $Cr_2O_7^{2-}$ (3), побудованим при λ~430 нм, знаходять його вміст у розчині.

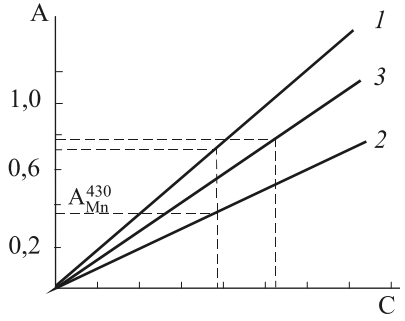


Рис.1.27. Градуювальні графіки для визначення Mn (*1*) і Cr(*3*) за їхньої сумісної присутності

Подібно аналізують суміш Ti(IV) і V(IV) у вигляді пероксидних комплексів $[TiOH_2O_2]^{2+}$ та $[VOH_2O_2]^{2+}$: при λ=619 нм (оран-

жевий фільтр) визначають вміст V, а при λ=400 нм (сумарне поглинання пероксидів) за графіком на V знаходять оптичну густину розчину $[VOH_2O_2]^{2+}$. За різницею $A_{сум}$ при λ=400 нм та A_{400}, що відповідає вмісту V, знаходять A_{400}, відповідну до вмісту Ті. За графіком на Ті та A_{400} знаходять вміст Ті в суміші;

3) якщо спектри компонентів повністю перекриваються, то немає можливості вибрати ділянку спектра, де б можна було знехтувати поглинанням одного з компонентів. Аналіз такої суміші можна виконати спектрофотометрично, вимірявши оптичну густину розчину суміші при двох довжинах хвиль λ_1 і λ_2, які вибирають за спектрами поглинання компонентів, використавши правило найбільшої різниці в поглинанні. Знявши спектри поглинання, наприклад, компонентів 1 і 2, будують графічну залежність $\varepsilon_1-\varepsilon_2$ чи $\varepsilon_2-\varepsilon_1$ від λ і знаходять ділянки максимуму та мінімуму (рис. 1.28.).

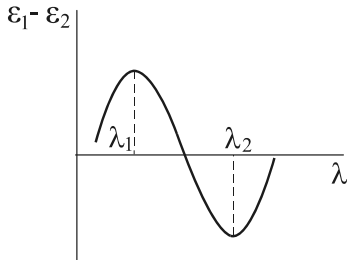


Рис. 1.28. Залежність $\varepsilon_1-\varepsilon_2$ від λ

Треба відзначити, що ці ділянки не завжди відповідають максимальному поглинанню кожного з компонентів. Вибравши в такий спосіб λ_1 і λ_2 складають систему рівнянь з двома невідомими. За правилом адитивності сумарна оптична густина є сумою оптичних густин окремих компонентів. Для двокомпонентної суміші

$$A_{\lambda_1}^{сум} = (\varepsilon_{1,\lambda_1} C_1 + \varepsilon_{2,\lambda_2} C_2) \cdot \ell$$

$$A_{\lambda_2}^{сум} = (\varepsilon_{1,\lambda_2} C_1 + \varepsilon_{2,\lambda_2} C_2) \cdot \ell \,. \qquad (1.41)$$

Розв'язавши систему за відомими значеннями молярних коефіцієнтів при λ_1 і λ_2, знаходять концентрації компонентів у

суміші. Вимірювання оптичних густин проводять стосовно розчинів порівняння, які містять всі реагенти.

Подібно можна провести аналіз три- і багатокомпонентних сумішей, але з застосуванням математичного апарату й обчислювальної техніки.

Запропоновано певні прийоми, які спрощують аналіз полікомпонентних систем і ґрунтуються, наприклад, на використанні точки перетину на спектрах поглинання; використанні довжин хвиль з однаковими ε у одного чи декількох комплексів та ін.

Метрологічні характеристики фотометричного методу. Серед критеріїв оцінювання нижньої межі визначуваних вмістів загальноприйнятним є той, що враховує точність вимірювання мінімального аналітичного сигналу (A_{min}) за заданої достовірної імовірності (P=0,95). Такою точністю є значення відносного стандартного відхилення $Sr \leq 0{,}33$. Значення $A_{min} \sim 0{,}01$. Якщо максимальне значення ε не перевищує 10^5 (практично 10^3–10^4), а $\ell \leq 5{,}0$ см, то $C_{мін} = \dfrac{0{,}01}{5 \cdot (10^3 - 10^4)}$ перебуває в межах $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ М, тобто фотометрія належить до достатньо чутливих методів.

В іншому підході до оцінки $C_{мін}$ за основу беруть значення холостого досліду та його коливання, виражене через стандартне відхилення окремого визначення S_x від середнього значення. Використовують 2S чи 3S – критерій (залежно від P). Мінімально визначуваним вмістом (концентрацією) вважають такий, який відповідає значенню 2S чи 3S – критерію. Ця оцінка є обґрунтованішою, бо в ній закладена природа процесу утворення забарвленого продукту.

Мірою чутливості фотометричної реакції може бути інструментальна чутливість – тангенс кута нахилу градуйованого графіка, побудованого в координатах A–C. Цей критерій використовують для порівняння чутливості реакції певного металу з різними реагентами, коли йдеться про вибір реагенту.

Похибки фотометричних визначень, які дають змогу оцінити відтворюваність результатів, зумовлені численними причинами: вимірюванням аналітичного сигналу (A, T); виготовленням і визначенням концентрації розчинів; повнотою перетворення компонента у фотометровану форму; вибором розчину порівняння за наявності впливу сторонніх компонентів; кюветною похибкою, зумовленою різницею в товщині поглинаючого шару та розміщенням у кюветотримачі; похибкою визначення довжини хвилі та налаштуванням пристрою тощо.

Вимірювання A чи T супроводжується постійною абсолютною похибкою в значній ділянці спектра. Якщо записати рівняння основного закону у формі

$$-l\mathrm{g}\mathrm{T} = \varepsilon \cdot \mathrm{C} \cdot \ell\,,$$

то після переходу до натуральних логарифмів і похідної одержимо

$$\frac{-0{,}434}{\mathrm{T}}\mathrm{dT} = \varepsilon \ell \mathrm{dC}.$$

З наведених рівнянь можна отримати

$$\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{C}} = \frac{0{,}434 \cdot \mathrm{dT}}{\mathrm{T}l\mathrm{g}\mathrm{T}}$$

або

$$\frac{\Delta \mathrm{C}}{\mathrm{C}} = \frac{0{,}434 \cdot \Delta \mathrm{T}}{\mathrm{T}l\mathrm{g}\mathrm{T}}\,. \qquad (1.42)$$

Рівняння подає значення відносної похибки визначення концентрації, спричиненої випадковою абсолютною похибкою вимірювання пропускання (ΔT). Похибка для різних спектрофотометрів коливається в межах ±0,002 – ±0,01. Залежність відносної похибки ΔC/C від T (при середньому ±0,05) має вигляд кривої з мінімумом, що відповідає **T=0,368** (**A=0,434**) (рис. 1.29). Висновок про це можна отримати, якщо прирівняти похідну 0,434ΔT/TlgT до нуля.

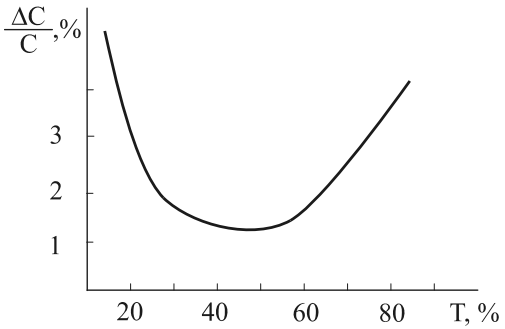


Рис. 1.29. Відносна похибка визначення концентрації залежно від Т

Отже, в межах величин 80-100 % Т (0,15 –1,0 **А**) величина відносної похибки визначення **С** не перевищує 2%. За значень **А**<0,1 відносна похибка різко збільшується від 2% до 4%. Криві залежності ΔС/С – Т одержані за припущень: а) основний закон зберігається за всіх значеннь **А**, тобто $\Delta C/C = \frac{S_C}{C} = \frac{S_A}{A}$; похибка вимірювання Т у всьому інтервалі однакова (наприклад, ±0,005); ці припущення, правду кажучи, не коректні. Експеримент свідчить, що подвоєна величина мінімальної похибки при **А**=0,434 відповідає діапазону А від 0,15 до 2,5 (для фотоколориметрів він становить від 0,1 до 0,7).

Кюветна похибка зумовлена різницею товщин шару для того самого розміру кювет і неоднаковим встановленням кювет у гнізді кюветотримача. Ця похибка незначна, зменшується зі збільшенням ℓ та у разі використання в роботі тої самої кювети може бути оціненою як S_ℓ/ℓ.

Певний вклад у загальну похибку визначення вносить складова, яка залежить від величини молярного коефіцієнта поглинання, який корегується вибором реагенту та умовами виконання фотометричної реакції. У найпростішому вигляді значення **ε** можна взяти з tgα градуювального графіка (інструментальна

чутливість) і подати як S_b/b, де b – параметр градуювального графіка.

Похибку вимірювання іншого параметра графіка та визначення концентрації можна подати як $\frac{S_a \cdot \ell}{A}$.

Отож, сумарна похибка фотометричного визначення з врахуванням її основних складових становитиме

$$\frac{S_C}{C},\% = \left(\frac{S_A}{A} + \frac{S_b}{b} + \frac{S_\ell}{\ell} + \frac{S_{a \cdot \ell}}{A} \right) \cdot 100. \qquad (1.43)$$

З формули видно, що похибка буде меншою, якщо:

а) A~0,43 (T~0,37);

б) менша похибка вимірювання T;

в) більша інструментальна чутливість визначення (більший tgα);

г) більша товщина шару ℓ та відтворюване встановлення кювет у кюветотримачі;

д) менша похибка вимірювання параметра a та більша концентрація розчину (більше $\frac{\mathbf{A}}{\ell}$ за даним b).

Щоб поліпшити точність фотометричного визначення, треба застосувати різновид фотометрії – різницеву спектрофотометрію (див. далі).

Важливою метрологічною характеристикою фотометричного методу є інтервал (межі) визначуваних вмістів елемента. Це – концентраційний інтервал, визначений цією методикою, який лежить між нижньою ($C_н$) і верхньою межею ($C_в$) визначення. В цих межах аналітичний сигнал **A** прямопропорційний до концентрації визначуваного елемента, тобто зберігається основний закон світлопоглинання. У методиках фотометричного визначення речовини обов'язково зазначаються межі концентрації, в яких зберігається основний закон. У фотометричному методі ці межі здебільшого охоплюють 1 порядок концентрації і рідко перевищують його. У цьому фотометрія поступається іншим спектральним методам.

Правильність фотометричних визначень характеризується величиною систематичної похибки. Якщо результат правильний, то він близький до істинного, а систематичної похибки немає.

У фотометрії систематичні похибки можна класифікувати як аналітичні та інструментальні. Аналітичні похибки виникають у випадку вибору умов утворення забарвленого комплексу, усуненні впливу сторонніх компонентів на його вихід. Імовірність виникнення похибок цього типу особливо зростає у випадку аналізу речовин високої чистоти на домішки, де особливі вимоги ставлять до виконання холостого досліду, значення якого суттєво впливає на появу і величину систематичної похибки.

Причинами інструментальних систематичних похибок можуть бути: немонохроматичність світлового потоку, розсіювання світла розчинами з великим поглинанням та ін. Правильність результатів підтверджують різними способами: аналізом близьких за складом стандартних зразків в умовах, аналогічних до аналізу проб, порівняльним аналізом принципово іншим методом, застосуванням способу стандартних добавок та ін.

Селективність фотометричного методу визначають впливом сторонніх компонентів на утворення і вихід забарвленої сполуки, а також близькістю їхніх спектральних характеристик. Оскільки вони є здебільшого широкими смугами з напівшириною в декілька десятків нм, то накладання смуг сторонніх компонентів дуже ймовірне. З цього погляду фотометричний метод належить до спектрально неселективних. Для підвищення селективності сторонні компоненти маскують або вдаються до крайнього заходу – відокремлення.

Для кількісної оцінки впливу стороннього компонента на фотометричне визначення за рекомендацією ІЮПАК вибрано критерій, за яким береться та мінімальна концентрація стороннього компонента, за якою стандартне відхилення величини **A** в 2 чи 3 рази ($2S_A$ і $3S_A$) перевищує стандартне відхилення за його відсутності. Значення $\mathbf{S_A}$ розраховують статистично для декількох

паралельних дослідів у відсутності заважаючого компонента. Дослідження проводять для двох чи більше сторонніх компонентів, які містяться в пробі, які, кожен зокрема, не впливають на утворення і вихід забарвленого продукту.

Селективність належить до аналітичних характеристик методу, яка, проте, впливає на його метрологічні характеристики – чутливість і точність.

1.4.11. Різницева спектрофотометрія

Незважаючи на всі переваги, фотометричний метод має один недолік – невисока точність визначення, яку можна оцінити в 2–5% відносних. Для підвищення точності методу та розширення інтервалу визначуваних концентрацій застосовують різницевий варіант ("диференційна фотометрія" – невдалий термін) спектрофотометрії. Його відмінною рисою є те, що замість розчинника, холостого розчину чи іншого розчину порівняння застосовують забарвлений розчин визначуваного компонента відомої концентрації, вимірюють відносну величину оптичної густини $A_{відн}$ чи відносного пропускання $T_{відн} = \frac{T_0}{T_x}$. Отож, аналітичним сигналом є

$$A_{відн} = A_x - A_0 \text{ або } A_{відн} = A_0 - A_x \ , \qquad (1.44)$$

де A_0 – оптична густина розчину порівняння, який може мати меншу чи більшу оптичну густину від оптичної густини досліджуваного розчину.

Звичайний фотометричний метод можна вважати окремим випадком різницевого варіанта, в якому $A_0=0$ і тоді $A_{відн}=A_x$. Звичайний варіант називають ще абсолютною фотометрією.

Перші праці з різницевої фотометрії з'явились у середині 30-х років XX ст, а особливого розвитку метод набув наприкінці 50-х і початку 60-х років. Сьогодні метод застосовують переважно для визначення середніх і великих концентрацій елементів з точністю, співмірною з точністю класичних методів. Крім того,

різницева фотометрія відзначається експресністю і простою хімічною підготовкою проби – в багатьох випадках немає потреби застосовувати спеціальні реагенти, бо достатньо провести фотометрування розчинів звичайних солей, наприклад, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(ClCO_4)_2$ та ін. Можливості різницевої фотометрії найліпше реалізують, застосовуючи спектрофотометр, за допомогою якого можлива зміна інтенсивності потоку від джерела в широких межах, чого не можна зробити у фотоколориметрі. У зв'язку з цим різницевий варіант називають спектрофотометричним (СФ-метричним).

У звичайній (абсолютній) СФ-метрії перед вимірюванням шкалу пропускання встановлюють на T=100% і кювету заповнюють розчинником. Інший кінець шкали приладу, що відповідає T=0%, встановлюють, закриваючи потік шторкою (рис. 1.30 I). Точність вимірювання **A** підвищується, якщо встановлення шкали **T**=0% проводити не за закритою шторкою, а за допомогою стандартного розчину, пропускання якого ($T_{ст}$) дещо більше, ніж досліджуваного T_x ($T_{ст} > T_x$), рис. 1.30, II).

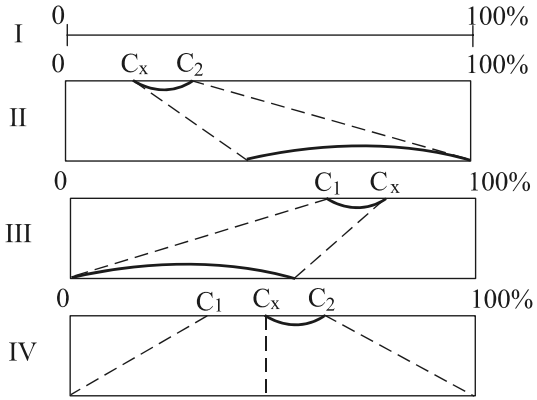


Рис. 1.30. Способи розширення шкали в різницевій СФ-метрії; $\mathbf{C_x}$ – концентрація досліджуваного розчину; $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$ – концентрації стандартних розчинів:
I – звичайна СФ-метрія; II – визначення великих концентрацій; III – спосіб визначення малих концентрацій; IV – спосіб найвищої точності

З рис. 1.30 видно, що виграш у точності одержують внаслідок розширення ефективної шкали приладу.

Пояснимо це на прикладі. Прилад для вимірювання **А** чи Т має шкалу від 0 до 100% пропускання. Її можна вважати дійсною, а її довжину взяти за 1,0. При вимірюванні відносного пропускання $T_{відн}$ за розчин порівняння вибирають розчин, пропускання якого не дорівнює 100%. За цим розчином на шкалі **Т**=100% встановлюють 0 приладу, звичайно збільшивши потужність потоку. Від точки відліку є змога вимірювати сигнали **А** чи **Т**, які будуть вже відносними і, що головне, – шкала вимірювання (ефективна шкала) стане довшою за дійсну (рис. 1.31).

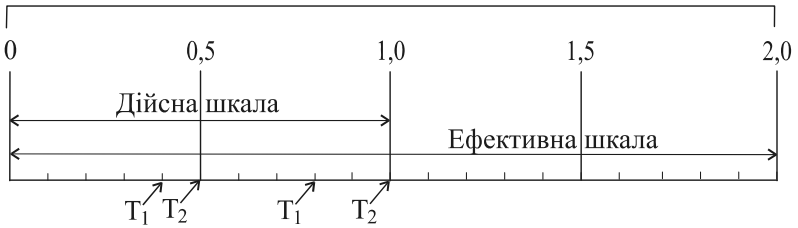


Рис. 1.31.Збільшення ефективної шкали Т у різницевій СФ-метрії

Нехай маємо два розчини, які за звичайної (абсолютної) фотометрії мають T_1=0,50 і T_2 =0,40. Якщо перший розчин взяти за розчин порівняння і шкалу пропускання встановити на поділку "1,0", то пропускання другогоо розчину стосовно першого становитиме $T_{відн}=T_2/T_1$=0,80, тобто ефективна шкала розширена удвічі. Відповідно і точність вимірювання сигналу зросте удвічі. Виграш у точності найбільший у випадку, якщо обидва кінці шкали налаштувати за двома стандартними розчинами, які близькі за концентраціями до досліджуваного (спосіб IV).

Найбільшого поширення набув спосіб II, за яким визначають великі концентрації речовини з високою точністю (±0,1–0,5% відносних). Цей спосіб називають способом відносного пропускання (автор Хіскі). Розглянемо його детальніше.

Якщо $T_x = \frac{I_x}{I_0} = 10^{-\varepsilon \ell C_x}$, а $T_{ст} = \frac{I_{ст}}{I_0} = 10^{-\varepsilon \ell C_{ст}}$ – пропускання досліджуваного і стандартного розчинів, виміряних проти розчинника чи холостого досліду, а $C_x > C_{ст}$, $T_{ст} > T_x$ та відповідно $A_x = \varepsilon \ell C_x$, а $A_{ст} = \varepsilon \ell C_{ст}$.

Відносне пропускання ($T_{відн}$) розчину порівняння проти досліджуваного буде

$$T_{відн} = \frac{T_{ст}}{T_x} = \frac{I_{ст}}{I_x} = 10^{-\varepsilon \ell (C_x - C_{ст})}. \qquad (1.45)$$

Нехай $C_x - C_{ст} = \Delta C$, а $\frac{C_x}{C_{ст}} = \alpha$.

Звідси $\alpha = \frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{C_{ст} + \Delta C}{C_{ст}}$; отже, $\Delta C = C_{ст}(\alpha - 1)$;

Тоді $$T_{відн} = 10^{-\varepsilon \ell C_{ст}(\alpha - 1)} = 10^{-A_{ст}(\alpha - 1)} \qquad (1.46)$$

Отож, $T_{відн}$ є функцією оптичної густини розчину порівняння та відношення $C_x/C_{ст}$. Картину цієї залежності зображено на рис. 1.32.

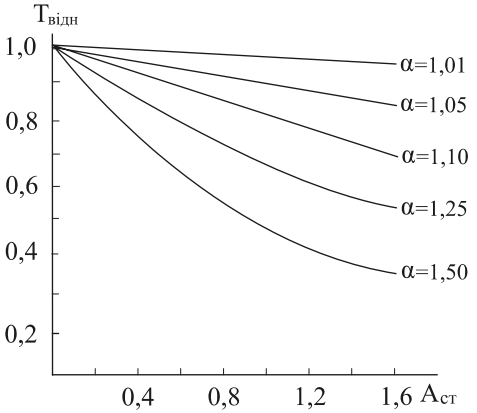


Рис. 1.32. Залежність відносного пропускання від оптичної густини розчину порівняння при різних значеннях α

З рис. 1.32. видно таке: чим більше значення $A_{ст}$, тим менше $T_{відн}$, тобто є змога розрізнити пропускання досліджуваного і розчину порівняння. Чим більша оптична густина розчину порівняння, тим більша точність вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину. Максимальна точність буде при $A_x \sim A_{ст}$ або $T_{відн}=1,0$. Це можна зробити при $\alpha \to 1$. Наприклад, при $A_{ст}=1,0$ можна впевнено виявити різницю в концентраціях двох розчинів, що відповідає $\alpha = 1,01$. Теоретично при $A_{ст}=1,7$ ця різниця відповідатиме $\alpha = 1,0012$, але при цьому $T_{відн}$ становитиме 0,96 і шкала приладу повинна розрізняти 0,5% Т. Проте збільшувати $A_{ст}$ безмежно не можна, бо цього не дають конструктивні можливості спектрофотометрів – безмежного розширення щілини. Збільшення інтенсивності потоку призводить до відхилення від основного закону світлопоглинання, наслідком якого є збільшення помилок порівняно зі звичайним методом. За наявності відхилення треба вибрати за оптимальний розчин порівняння. За способом Хіскі вибирають такий з серії стандартних (рис. 1.33), щоб добуток концентрації вибраного розчину порівняння на тангенс кута нахилу дотичної до кривої в точці, що відповідає цій концентрації ($C_{ст} \cdot tg\alpha$), був максимальним.

Такий оптимальний розчин порівняння найкраще використати у методі двобічної різницевої СФ-метрії, коли отримують додатні та від'ємні значення $A_{відн}$. Справді, якщо розчин порівняння (**C_5**) є в середині серії стандартних розчинів C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, то оптичні густини розчинів C_6 – C_9 вимірюють стосовно розчину C_5, а оптимальний розчин C_5 фотометрують по черзі

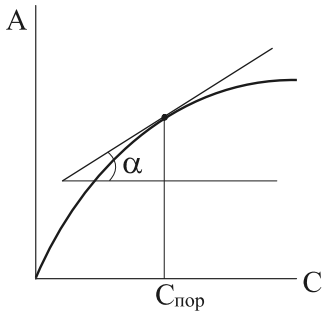


Рис. 1.33. Вибір оптимальної концентрації розчину порівняння за невідповідності основному закону

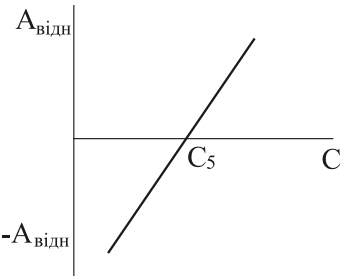


Рис. 1.34. Градуйований графік у методі двобічної різницевої СФ-метрії

стосовно розчинів C_1 – C_4, беручи значення оптичних густин зі знаком мінус. Вигляд подібної залежності $A_{відн} – C$ зображено на рис.1.34.

Для визначення концентрації в методі різницевої СФ-метрії використовують такі варіанти.

1. Розрахунковий за рівнянням: $C_x=C_{ст}+A_{відн}U$ або $C_x=C_{ст}–A_{відн}U$, якщо $C_x<C_{ст}$, де U – зворотна величина до тангенса кута нахилу залежності $A_{відн} – C$. Варіант вимагає збереження основного закону. У протилежному випадку вибирають оптимальний розчин порівняння. Використовуючи цей варіант, можна взяти за розчин порівняння дуже близький за концентрацією до досліджуваного.

2. Варіант градуйованого графіка. Якщо основний закон зберігається, то графік будують, вимірюючи оптичні густини розчинів серії стосовно першого з найменшою концентрацією чи будь-якого іншого.

3. Варіант стандартної добавки. Умови застосування цього варіанта ті самі, що й у звичайній фотометрії. Необхідною умовою його реалізації є збереження основного закону світлопоглинання. Готують досліджуваний забарвлений розчин, а також такий самий розчин, але розведений в n разів (n>1) і досліджуваний забарвлений розчин з добавкою **а** визначуваної речовини. Вимірюють значення $A^{x}_{відн}$ досліджуваного розчину і розчину з добавкою $A^{x+a}_{відн}$ стосовно розведеного розчину. Концентрацію досліджуваного розчину розраховують за формулою

$$C_x = C_a \cdot \frac{A^x_{відн}}{A^{x+a}_{відн} - A^x_{відн}} \cdot \frac{n}{n-1}. \qquad (1.47)$$

Таблиця 1.10

Застосування різницевої СФ-метрії

Елемент	Об'єкт	Фотом. форма	λ_{max}	Вміст, %	Відн. пох., %
Co	Сплав	$Co(ClO_4)_2$	511	0,1 – 5,0	±1,0
Mn	Сталь	MnO_4^-	530	9 – 62	±0,5
Mn	Руда	MnO_4^-	526	до 60	±0,2
Cu	Сплав	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	610	до 94	±0,2
Cu	Сплав	$Cu(NO_3)_2$	825	до 96	±0,2
Ni	Ni-мет.	$Ni(ClO_4)_2$	720	до 99	±0,05
Ni	Сталь	$Ni(HDm)_2$	490	до 5	±1,0
Zr	Сплав	ZrHal	610	до 72	±1,3
Nd	Оксиди, сплави	$Nd(NO_3)_3$	575	15-55	±1,0
Tb	Концентрати	$Tb(ClO_4)_2$	219	до 85	±1,8

Найліпші результати отримують за найменшої добавки та кратності розведення n.

Методом різницевої СФ-метрії аналізують різні об'єкти. Приклади його застосування подані в табл. 1.10.

Для підвищення селективності спектрофотометричних визначень застосовують похідний її варіант, коли аналітичним сигналом замість **A** слугує похідна першого чи вищого порядку, тобто залежність сигналу від **λ** будують в координатах $dA/d\lambda$ (перша похідна) чи $d^2A/d^2\lambda$ (друга похідна) (рис. 1.35).

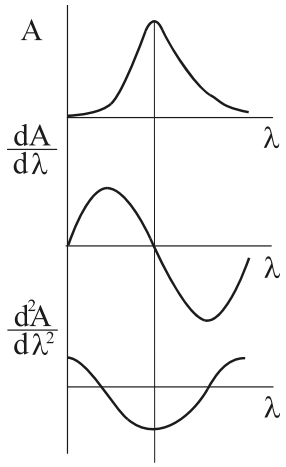


Рис. 1.35. Вигляд смуги поглинання (I) та її похідних (II, III)

Як видно з рисунка, внаслідок диференціювання ширина смуги зменшується, що сприяє поліпшенню селективності. Чим вищий порядок похідної, тим вужча смуга. На практиці використовують здебільшого похідні першого і другого порядку.

1.4.12. Екстракційно-фотометричний метод

Екстракція – це метод виділення, розділення та концентрування речовин, який ґрунтується на розподілі речовини між двома рідкими фазами, що не змішуються між собою.

Екстракційно-фотометричний метод ґрунтується на сполученні екстракції як метод розділення, з наступним фотометруванням органічної фази. Метод належить до так званих ібридних, оскільки внаслідок дуже ефективного способу відокремлення визначуваного компонента його оптичні властивості можуть змінитися порівняно з вихідними у водній фазі.

Екстракційне розділення дуже ефективне, дає змогу розділяти речовини з різними концентраціями, тому дуже важливо при відокремленні і визначенні домішок у різних об'єктах, зокрема, речовинах високої чистоти. Добре розділення доповнюється можливим концентруванням мікродомішок, бо об'єм органічної фази може бути набагато меншим від об'єму водної.

Екстракцію застосовують також і для відокремлення основної речовини від мікрокомпонентів, які залишаються у водній фазі, де після відповідної обробки можна визначати фотометричним методом.

Домішки міді 10^{-4}% в солях нікелю, кадмію та цинку (10^{-5}–10^{-6}%) визначають екстракцією її діетилдитіокарбамінату хлороформом і фотометруванням екстракту при λ=436 нм. Реагент о-ізопропіл-N-етилтіокарбамінат має високу екстракційну здатність стосовно срібла. За одну екстракцію хлороформом можна відо-кремити від численних домішок до 99,9% срібної основи. Домішки (Fe, Co, Ni, Mn, Cu та ін.), які залишаються у водній фазі, визначають фотометричним методом.

Для визначення металів екстракційно-фотометричним методом використовують різні екстракційні системи залежно від хімічної природи металу, складу розчину та умов екстракції.

Серед систем можна виділити найголовніші.

1. Розчинний забарвлений продукт реакції утворюється у водній фазі, звідки він переводиться в органічну шляхом екстракції. Прикладом може бути визначення Fe(III) в солях кобальту за допомогою тіоціанату. Екстракція аміловим спиртом тіоціанату Fe(III) дає змогу ефективно відокремити домішки Fe(III) та підвищити чутливість визначення. В аміловому спирті тіоціанат Fe(III) стійкіший, ніж у водному середовищі. Екстракцією бутилфосфатом Fe(III) відокремлюють від Al(III), Ni(II), Sb(III), Sn(IV). У присутності ацетону збільшується молярний коефіцієнт тіоціанату Fe(III) з $7 \cdot 10^3$ у воді до $1{,}5 \cdot 10^4$. Дуже стійкою є сполука, яка утворюється при екстракції тіоціанату Fe(III) і трибутиламонію амілацетатом, $\varepsilon_{480} \sim 2 \cdot 10^4$. Якщо забарвлені комплекси розчинні у воді, то, підбираючи розчинник, можливе їхнє роздільне визначення. Такий підхід використовують, аналізуючи суміш гетерополікислот P, Si та As: сумішшю бутанолу з хлороформом екстрагують і фотометрують молібдофосфат. Водний розчин обробляють сумішшю бутанолу й етилацетату, яка екстрагує молібдосилікат і молібдоарсенат. Якщо до цього екстракту додати хлороформ, то молібдосилікат переходить у водну фазу.

2. Екстракція хелатних комплексів, які утворюються між іонами металів і реагентами, які містять, принаймні, два атоми, здатних координуватися металом (атоми O, N, S). Одна з активних груп реагента містить зазвичай рухливий атом H, що заміщується на метал, друга група може бути також кислотною або основною. До таких реагентів належать дитизон, 8-оксихінолін та його заміщені, дитіокарбамінати, оксими. Більшість хелатів нерозчинні у воді і добре розчиняються у неполярних органічних розчинниках, в яких значним є молярний коефіцієнт поглинання. Кращими є варіанти, коли реагент залишається у водній фазі (розчинник є

“поганим” для реагента), що підвищує селективність та чутливість визначення. Значну групу становлять реакції утворення іонних асоціатів – продуктів взаємодії великого розміру ацидокомплексів металів з великими катіонами барвників ксантенового (родаміни) та трифенілметанового (кристалічний, метиловий фіолетовий, брильянтовий зелений) ряду. Асоціати погано розчинні у воді і добре – в неполярних органічних розчинниках. Реакції застосовують переважно для екстракційно-фотометричного визначення малих концентрацій Sb(V), Tl(III), Au(III) та ін. Важливим є те, що реагент не екстрагується і залишається у водній фазі. Екстракти інтенсивно забарвлені зі значеннями молярних коефіцієнтів ~$(4\text{-}5)\cdot10^4$. Для $AuCl_4^-$ це значення досягає при λ=600 нм $1{,}1\cdot10^5$.

Найчастіше для екстракційно-фотометричного концентрування і визначення застосовують той самий реагент. Можна застосувати і два реагенти: один для селективного екстракційного відокремлення мікрокомпонента, а потім до екстракту додають ще один для утворення забарвленого продукта. Так визначають Nb у присутності Ta: метилізобутилкетоном відокремлюють Nb, до екстракту додають фенілфлуорон і закінчують його визначення фотометрично.

Розрізняють пряму, послідовну й обмінну екстракцію з фотометричним закінченням. Пряму проводять безпосередньо екстракцією компонента в присутності інших. Послідовна екстракція важлива практично. Дитизонат Cu(II) екстрагують при pH~2 і екстракт фотометрують, далі підвищують pH водної фази до ~9 і екстрагують дитизонат цинку. В галогенідах лужних металів спочатку екстрагують карбамінати Cu(II) і Mn(II), далі – α-фурилдиоксимат Ni(II) та 1,2-нітрозо-нафтолат Fe(II). Межа виявлення, %: Cu – $(1\text{-}5)\cdot10^{-6}$; Ni – $1\cdot10^{-6}$; Fe – $7\cdot10^{-6}$; Mn – $2\cdot10^{-5}$.

Можлива екстракція декількох елементів з наступним визначенням їхнього сумарного вмісту. Карбамінати важких металів (Cd, Bi, Fe, Mn, Zn, Pb) у хлороформовому екстракті (екстракція при pH~7 – 7,5) приводять в контакт з карбамінатом Cu(II) у водній

фазі. Екстракт розбавляють хлороформом і фотометрують карбамінат Cu(II). Так визначають суму важких металів до $5 \cdot 10^{-5}$%.

Обмінна екстракція дає змогу підвищити селективність визначення. Якщо застосувати карбамінат Pb(II), то дуже скорочується кількість заважаючих елементів, які реагують з карбамінатом Na. Утворюються карбамінати Ti, Bi, Ag, Hg, які стійкіші за карбамінат Pb(II). Якщо використати Na-карбамінат, то утворюються і екстрагуються ще і V, Co, Ni, Au, Pb, Pt. Спосіб обмінної екстракції з карбамінатом Pb(II) застосовують для визначення Cu в солях Ni, Co.

Екстракційна спектрофотометрія дає змогу визначати одночасно два елементи зі спільним лігандом, спектри поглинання яких не перекриваються. Комплекси Zr(IV) та Ti(IV) з бензолфеніл-гідроксиламіном екстрагують хлороформом і фотометрують при 275 та 355 нм відповідно.

Екстракцію та фотометрування екстрактів застосовують у випадку дослідження процесів комплексоутворення, визначення складу та стійкості комплексів, констант рівноваги реакцій.

1.4.13. Фотометричне титрування

Фотометричне титрування – це різновид титриметрії, в якому кінець титрування визначають за вимірюванням оптичної густини розчину. Фотометричне титрування застосовують тоді, коли оптично активним (поглинає світловий потік) є бодай один з компонентів реакції утворення забарвленої сполуки

$$A + B \rightarrow AB.$$

Якщо не поглинає ні один з компонентів, то до розчину додають індикатор *I*, який утворює забарвлену сполуку з будь-яким учасником реакції.

Для знаходження точки кінця титрування за даними титрування будують криві титрування в координатах A–V, мл (об'єм прилитого титранта). На рис. 1.36. показано типові криві

фотометричного титрування з зазначенням оптично активного компонента.

Крім наведених, можуть бути і дещо інші форми кривих титрування, наприклад, криві протоліметричного титрування з відповідними індикаторами, комплексонометричного – з металохромними індикаторами. Можливе використання і реакцій осадження з вимірюванням розсіювання світлового потоку зависом чи поглинання ним цього потоку.

Важливою умовою забезпечення належної точності титрування є правильний вибір спектральної ділянки чи довжини хвилі монохроматичного потоку стосовно оптично активного компонента. Точність титрування визначається крутістю ділянок кривих, яка залежить від величини молярного коефіцієнта поглинання проби, титранту чи продукта реакції. Щоб кінцева точка титрування була чіткою, система, яка поглинає, чи системи повинні підлягати основному закону світлопоглинання, бо в протилежному випадку лінійність ділянок не зберігатиметься і екстраполяція стане неможливою.

Зазвичай титрують розведені розчини (10^{-2}–10^{-5} М) титрантом значно більшої концентрації (0,1–0,001 М), тому за значного об'єму проби розведенням розчину в процесі титрування нехтують. Якщо ж розведення помітне, то вводять поправку на зміну об'єму

$$A_{випр} = A_{вим} \cdot \frac{V + v}{V}, \qquad (1.48)$$

де $A_{вим}$, $A_{випр}$ – виміряні та виправлені значення оптичної густини відповідно; **V** – вихідний об'єм проби, **v** – об'єм кожної порції доданого титранту, мл.

Фотометричне титрування проводять, використовуючи спектрофотометр чи фотометр з пристосуванням для посудини з розчином, який титрують. Титрант поміщають у звичайну мікробюретку чи автоматичну з дозатором. У процесі титрування

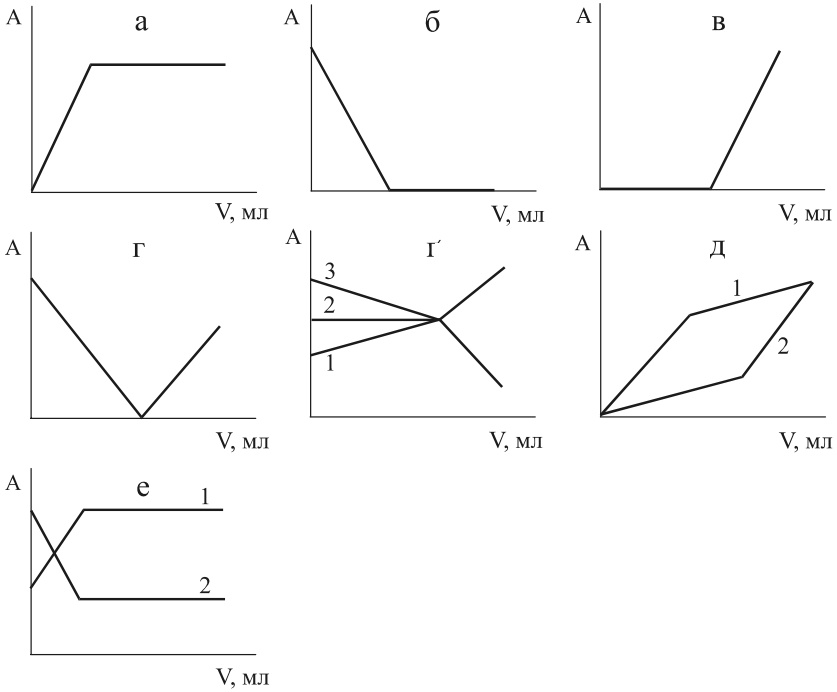


Рис. 1.36. Криві фотометричного титрування:
а) оптично активним є продукт реакції; б) оптично активним є визначуваний компонент (MnO_4^- + Fe^{2+}). Аналогічну форму матиме крива титрування, якщо визначуваний компонент утворює з індикатором забарвлену сполуку (Fe(III) + комплексон III в присутності сульфосаліцилової кислоти при pH 1,5); в) поглинає титрант (Fe^{2+} + $Cr_2O_7^{2-}$); г) поглинають визначуваний компонент і титрант. Найкращий з варіантів, бо кінець титрування реєструють з найвищою точністю. ґ) поглинають всі три компоненти реакції, але молярні коефіцієнти їхні різні: 1-$\varepsilon_A < \varepsilon_{AB}$; 2-$\varepsilon_A = \varepsilon_{AB} < \varepsilon_B$ або $\varepsilon_A = \varepsilon_{AB} > \varepsilon_B$; 3-$\varepsilon_A > \varepsilon_{AB}$; д) поглинають титрант і продукт: 1-$\varepsilon_{AB} > \varepsilon_B$; 2-$\varepsilon_{AB} < \varepsilon_B$; е) поглинають визначуваний компонент і продукт: 1-$\varepsilon_{AB} > \varepsilon_A$; 2-$\varepsilon_A > \varepsilon_{AB}$

після додавання кожної порції титранту розчин перемішують механічною чи магнітною мішалкою, яку зупиняють перед вимірюванням оптичної густини. На її абсолютне значення особливої уваги не звертають, бо для знаходження $\mathbf{V_{т.е.}}$ достатньо відносних величин. Для побудови кривої титрування треба мати принаймні чотири значення до кінцевої точки і чотири після неї.

Схему приладу для фотометричного титрування показано на рис. 1.37.

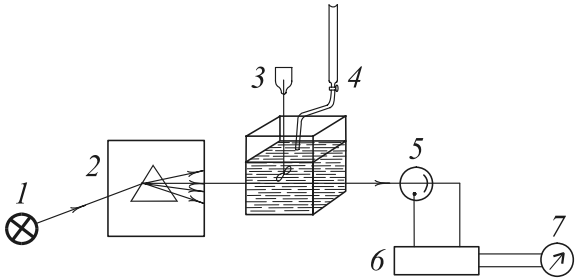


Рис. 1.37. Схема приладу для спектрофотометричного титрування:
1 – джерело випромінювання; *2* – монохроматор; *3* – мішалка; *4* – бюретка;
5 – фотодетектор; *6* – підсилювач; *7* – реєстратор

Кінцеву точку титрування знаходять графічно екстраполяцією (точка перетину продовжених прямолінійних ділянок) чи розрахунковим способом з застосуванням способу найменших квадратів. Для прямолінійних ділянок (I і II) кривої (рис. 1.38) до і після кінцевої точки титрування можна написати рівняння прямих

$$\begin{aligned} A_1 &= a_1 + b_1 V \\ A_2 &= a_2 + b_2 V \end{aligned} \qquad (1.49)$$

Для моменту кінця титрування знаходять V, коли $A_1=A_2$, $a_1+b_1V=a_2+b_2V$. Параметри a_1, a_2, b_1, b_2 обчислюють способом найменших квадратів, а потім знаходять V

$$V = \frac{a_2 - a_1}{b_1 - b_2}. \qquad (1.50)$$

Це значення **V** відповідає точці еквівалентності титрування.

Інтенсивність джерела випромінювання і сигнал приймача світла повинні бути сталими упродовж процедури титрування.

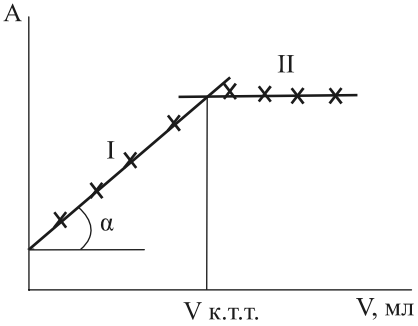


Рис. 1.38. Знаходження кінцевої точки титрування розрахунковим способом

Фотометричне титрування має особливості та переваги перед титриметрією і звичайною фотометрією:

а) використання реакцій з невеликими значеннями $K_{рівн}$, бо беруться дані в точках, достатньо віддалених від кінцевої, тобто немає потреби титрувати до точки кінця титрування. У зв'язку з цим відпадає вимога стосовно повноти перебігу реакції і вимірювання сигналу коло кінцевої точки (звичайне візуальне титрування з індикатором, потенціометричне титрування). У зв'язку з зазначеним можливе титрування розведених розчинів аж до 10^{-5} М;

б) визначення речовини в забарвлених і каламутних розчинах, аналізу багатокомпонентних систем (комплексонометричне титрування сумішей Bi(III) + Cu(II) та Bi(III) + Pb(II));

в) точність фотометричного титрування вища, ніж прямого фотометричного визначення, бо остаточний результат формується на підставі декількох вимірів об'єму титранту;

г) можливість автоматизації аналізу.

1.4.14. Інші застосування фотометрії

Спектрофотометрія – найпоширеніший метод дослідження рівноваг реакції протолізу, комплексоутворення. Цінна риса

методу – кількісні вимірювання не потребують "втручання" в рівновагу, тому її не зсувають. Дані вимірювань використовують для розрахунку констант кислотності (основності) органічних реагентів, складу і констант стійкості комплексів. Найтиповішими спектрофотометричними методами дослідження реакцій комплексоутворення є: метод ізомолярних серій, метод молярних відношень, метод відношення кутів нахилу. Метод молярних відношень часто реалізують у варіанті фотометричного титрування. Визнаними у світі є методи визначення констант кислотності реагентів, стійкості комплексів, які запропонували М.П. Комар і А.К. Бабко.

Спектрофотометрія – найпоширеніший метод вимірювання швидкості реакції як аналітичного сигналу в каталіметрії. Зміну оптичної густини в часі можна зареєструвати з належною точністю простими пристроями – фотоколориметрами, які можуть бути облаштовані засобами термостатування кювет.

1.4.15. Нефелометрія і турбідиметрія

Істинні розчини практично не розсіюють світлового потоку, тому поглинальну здатність розчину визначає лише поглинута частина потоку. Якщо ж розчин містить завис, то розсіяна частина ($I_р$) падаючого потоку ($\mathbf{I_0}$) може бути значною. Залишається складовою і поглинута зависом (суспензією) частина ($I_{погл}$)

$$I_0 = I_{погл} + I_р + I, \qquad (1.51)$$

де I – інтенсивність потоку після виходу з розчину з зависом.

Електромагнітну теорію розсіювання світла частинками обґрунтував Мі. Для безпосереднього використання цю теорію спрощують, розглядаючи розсіювання Релея (розмір частинок менший за довжину хвилі монохроматичного потоку) та Тіндаля (частинки більшого розміру). Важливо зазначити, що розсіяний

потік спостерігають під певним кутом до напряму падаючого потоку (рис. 1.39).

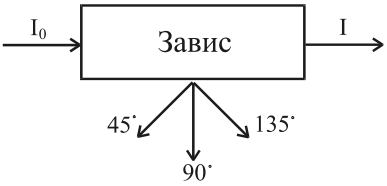


Рис. 1.39. Картина розсіювання потоку інтенсивності $\mathbf{I_0}$ зависом (суспензією) під різними кутами; **I** – інтенсивність потоку на виході з розчину

Для систем, які мають значення в аналізі, розмір частинок суспензії лежить поміж релеєвським та Тіндаля, а вимірювання стосуються видимої ділянки спектра.

Метод, в якому вимірюють розсіювальну здатність потоку зависом, називається **нефелометрією**, а поглинальну – **турбідиметрією**. В обох методах змінюється інтенсивність світлового потоку, але не його спектральна характеристика. Для одержання суспензії використовують реакції осадження, до яких ставлять дві вимоги: 1) продукт реакції повинен бути практично нерозчинним; 2) продукт реакції повинен бути у вигляді завису, а не осаду. Завис одержують у розведених розчинах реагентів, дотримуючись вибраних умов осадження; для утримання завису його стабілізують введенням у розчин речовин-стабілізаторів.

Згідно з законом Релея інтенсивність розсіяного потоку (I_p) завислими частинками залежить від багатьох факторів

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta), \qquad (1.52)$$

де $\mathbf{n_1}$, $\mathbf{n}$ – показники заломлення частинок і середовища; N – кількість частинок в цьому об'ємі; V – об'єм кулястої частинки, що розсіює світло; $\boldsymbol{\lambda}$ – довжина хвилі світлового потоку; r – відстань

від центра розсіювання до детектора; β – кут між падаючим і розсіяним потоком.

У турбідиметрії вимірюють величину, яка називається мутністю D= $\lg\frac{I_0}{I}$ і відповідає оптичній густині розчину. Мутність D залежить від характеристик суспензії, світлового потоку та способу вимірювання

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = K\frac{C\ell d^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}. \qquad (1.53)$$

Тут К, α – сталі, які залежать від природи суспензії та способу вимірювання; d – середній діаметр частинки, що поглинає світловий потік; **С** – концентрація суспензії; ℓ – товщина поглинаючого шару; **λ** – довжина хвилі.

За сталих умов обидва рівняння спрощуються. Для розсіяного потоку (нефелометрія)

$$I_p = K_\alpha I_0 C, \qquad (1.54)$$

де K_α – об'єднана константа з зазначенням кута розсіювання; **С** – концентрація суспензії.

Для турбідиметричних вимірювань спрощене рівняння набуває такого вигляду:

$$D = K'\ell C. \qquad (1.55)$$

Тут К′ – об'єднана константа, яка називається коефіцієнтом мутності.

З рівнянь очевидно, що вимірювані величини (I_p, D) залежать від умов одержання суспензії, які впливають на кількість і розмір частинок: концентрації іонів та співвідношення між ними, послідовності та швидкості змішування, присутності електролітів і неелектролітів, стабілізаторів, температури і часу одержання суспензій. Багато факторів не дають змоги відтворити їх повністю, тому методи нефелометрії та турбідиметрії не надто точні. Середня

відносна похибка визначення становить 10–15%. Ці методи достатньо чутливі і їх застосовують для визначення іонів, для яких немає надійних кольорових реакцій – Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+ (реакція Неслера), Ag^+, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, F^-, CN^- та ін., в різних об'єктах – природних водах, біологічних рідинах, солях і т.п. Щоб одержати задовільні результати, треба дотримуватись однакових умов одержання суспензій у досліджуваному і стандартних розчинах.

Вимірювання I_p та D проводять на нефелометрі чи фотоколориметрі, наприклад, типу ФЭК-56М чи інших. Для визначення концентрації речовини застосовують способи градуйованого графіка, порівняння, а іноді і візуальний спосіб оцінки (за стандартною шкалою). Кількісне визначення проводять і методом нефело- чи турбідиметричного титрування. Титрування Cl^-- іонів з іонами Ag^+ візуально турбідиметричною реєстрацією кінцевої точки вперше застосував Гей-Люссак ще в 1832 р.

Звичайно, ідеальну криву турбідиметричного титрування без спеціальних прийомів отримати важко. Було, зокрема, показано таке: якщо при титруванні Br^-- іонів іонами Ag^+ до розчину проби додати як "заправку" колоїдну суспензію AgBr в кількості 10% від очікуваного AgBr і титрування проводити в середовищі ізопропілового спирту, то кінцеву точку можна зафіксувати при титруванні 10^{-6} М KBr з відносним стандартним відхиленням 1,3%.

1.4.16. Непрямі фотометричні методи

Іони, які не утворюють забарвлених сполук, можна визначати непрямими методами. З цією метою використовують реакції руйнування забарвлених комплексів рядом аніонів, а також реакції заміщення, внаслідок яких вивільняється забарвлена форма в еквівалентній кількості до визначуваного іона.

Реакції першого типу ілюструють системи забарвлений комплекс – F^-: пероксидний комплекс титану (IV) – фторид, моносульфосаліцилат заліза (III) – фторид, комплекс цирконію (IV) з

ксиленовим оранжевим – фторид та ін. Фторидні комплекси металів не дуже міцні, тому для визначення іонів F^- застосовують по-рівняно малостійкі забарвлені комплекси або створюють такі умо-ви реакції (наприклад, кислотність середовища), за яких їхня міцність зменшується (зменшується умовна константа стійкості). Це стосується іонів Cl^-, PO_4^{3-} чи SO_4^{2-}. Градуйовані графіки будують в координатах $A - C_A$- (зменшення А зі збільшенням концентрації аніона), чи змінюють техніку фотометрування – замість розчину порівняння вибирають досліджуваний розчин і вимірюють оптичні густини стандартних розчинів (міняють місцями кювети).

Для визначення іонів Cl^- використовують реакції руйнування твердих Ag_2CrO_4 чи Ag_3PO_4 в кислому середовищі з утворенням відповідно іонів $Cr_2O_7^{2-}$ чи PO_4^{3-}, які визначають відповідними фотометричними методами. У випадку Ag_2CrO_4 відбуваються реакції

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl + CrO_4^{2-};$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Запитання та задачі

1. Назвати шляхи дезактивації збуджених молекул у розчині після поглинання ними електромагнітного випромінювання. Чому тепловий ефект від такого поглинання незначний?
2. Яку інформацію несе електронний спектр поглинання молекул у розчині? Яке значення даних спектра для фотометричного визначення? Який фізичний зміст сили осцилятора?
3. Який фізичний зміст: а) молярного коефіцієнта поглинання; б) коефіцієнта поглинання речовини у розчині? За яких умов можна отримати

близьке до істинного значення молярного коефіцієнта поглинання? Чи доречним є термін “молекулярний” коефіцієнт поглинання?

4. Які основні причини відхилення від основного закону світлопоглинання та засоби їх мінімізації?
5. Які основні типи реакцій використовують у фотометричному методі аналізу? Які вимоги до таких реакцій?
6. За якими критеріями можна оцінити специфічність реагенту для фотометричного визначення речовини?
7. Назвати умови, що є визначальними для максимального виходу забарвленої сполуки.
8. Який критерій покладено в основу, вибираючи оптимальні межі вимірювання А та значення l (см)?
9. Які способи визначення концентрацій застосовують при фотометричних визначеннях? В яких випадках вибирають той чи інший спосіб?
10. Сформулювати умови, потрібні для аналізу двокомпонентних забарвлених систем. Назвати головні типи систем, які найчастіше трапляються у практиці аналізу.
11. Чим зумовлена порівняно невисока чутливість фотометричного методу? До яких методів з погляду селективності можна зарахувати фото-метрію?
12. Які критерії використовують при оцінюванні чутливості фотометричного методу?
13. Назвати й охарактеризувати головні джерела похибок у фотометрії та шляхи їхньої мінімізації.
14. В яких випадках аналізу доцільно застосовувати варіант різницевої спектрофотометрії?
15. Як вибирають розчин порівняння у варіанті різницевої спеткро-фотометрії? Які способи визначення концентрації використовують?
16. На чому ґрунтуються екстракційно-фотометричні методи аналізу? Які їхні переваги над звичайною фотометрією? Які види екстракції можна реалізувати цими методами?

17. В яких випадках застосовують фотометричне титрування і які його переваги над: а) візуальним титруванням; б) фотометричним визначенням?
18. Як виглядає крива фотометричного титрування іонів Zn^{2+} комплексоном ІІІ в присутності еріохрому чорного при pH 10? За якою забарвленою формою доцільніше стежити в процесі титрування?
19. Яка різниця між розсіюванням зависсю світлового потоку за Релеєм і Тіндалем? Особливості нефелометрії і турбідиметрії, їхні переваги та недоліки порівняно з фотометрією.
20. Подати схему непрямого фотометричного визначення іонів Ba^{2+}, Sr^{2+}.
21. Як зміниться оптична густина розчину внаслідок його розведення в 10 разів: а) при сталому l = 10 мм; б) після розведення l = 50 мм.
22. Як зміниться світлопропускання розчину T = 0,40 при l = 1,0 см, якщо його помістити в кювети з l = (I варінт) 2,0; (II варіант) 4,0; (III варіант) 5,0.
23. Концентрація заліза в забарвленому розчині становить 2,23 мкг/мл. Оптична густина фенантролінату заліза (II) з такою концентрацією заліза (II) в кюветі з l = 5,0 мм становить 0,220. В кювети якої товщини треба налити розчини тіоціанату заліза (III), моносульфосаліцилату заліза (III) та дисульфосаліцилату тої ж концентрації заліза (III), щоб досягнути значення A = 0,220?
24. Чи зберігатиметься основний закон світлопоглинання внаслідок розведення у 10 разів 0,01М розчинів водою?

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
Розчин	$KMnO_4$	$Fe(SCN)_6^{3-}$	$K_2Cr_2O_7$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$

Відповідь обґрунтувати.

25. Обчислити ефективний молярний коефіцієнт поглинання сполук у водному розчині: трисульфосаліцилату заліза (III) (1), пероксиду титанілу (2), тетрайодиду бісмуту (3), нітрозо-нафталату кобальту (III) (4), якщо при товщині шару l = 20мм та відповідних значеннях концентрацій металу отримали такі значення A:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
A	0,220	0,288	0,364	0,300
C_{Me}, мкг/мл	1,12	9,6	4,18	1,18
λ, нм	420	410	465	550

Результати обчислень ε_ε порівняти з табличними даними.

26. Обчислити відносне відхилення від основного закону світлопоглинання внаслідок розведення 0,1М розчинів у 10 разів:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
Розчин	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$FeSCN^{2+}$	$(C_6H_4COHOOFe)^{2+}$	$Ni(NH_3)_4^{2+}$
Надлишок реагенту, кратність Р	2	без надлишку	без надлишку	10

27. Оцінити мінімально визначувану концентрацію, мкг/мл, фотометричного визначення металів, прийнявши за $A_{min.} = 0,01$ та $l_{maks.} = 50$ мм.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Метал	Fe	Mn	Ni	Co	Al
Реагент	Сульфосаліцилова к-та pH =1,5	іони MnO_4^-	диметилгліоксим	нітрозо-R-сіль	еріохром ціанін

28. Сплав містить близько 0,1% Si. Яку наважку сплаву треба взяти для фотометричного визначення кремнію у вигляді фосфорванадатмолібденової гетерополікислоти, щоб в 1/10 аліквотній частині наважки в об'ємі 25,0 мл було кремнію, що відповідає оптичним густинам 0,318 (**І варіант**); 0,296 (**ІІ варіант**); 0,340 (**ІІІ варіант**); 0,360 (**IV варіант**) (l = 30 мм). Рівняння прямої графіка A= 0,011 + 0,801C, де C – концентрація кремнію у фотометрованому об'ємі, мкг/мл.

29. Залізо в сплаві на основі алюмінію визначали фотометричним методом у вигляді моносульфосаліцилату. З наважки сплавів в 0,2 г після переведення в розчин об'ємом 100,0 мл взяли по 1/10 аліквотній частині і виконали фотометричну реакцію з сульфосаліциловою кислотою в кінцевому об'ємі 25,0 мл. Обчислити вміст заліза у сплаві (%) за наведеними нижче даними. Рівняння градуйованого графіка A = 0,003 + 0,080C, де C – концентрація заліза у фотометрованому об'ємі, мкг/мл.

Варіант(N сплаву)	**1**	**2**	**3**	**4**
A	0,16	0,23	0,20	0,14

30. Стибій у мідному сплаві визначали екстракційно-фотометричним методом з кристалічним фіолетовим. Наважку сплаву в 0,5 г розчинили і розчин перенесли у мірну колбу місткістю 100,0 мл. Для аналізу брали 10,0 мл, створювали потрібні умови для утворення іонної пари, яку екстрагували 10,0 мл толуолу. Фотометрування екстракту п'яти паралельних проб за різницею холостої проби дали такі результати:

Дослід	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
A	0,12	0,16	0,14	0,17	0,18

Користуючись рівнянням градуйованого графіка A = 0,002 + 0,402C, де C – концентрація стибію, мкг/мл органічної фази, обчислити вміст Sb у сплаві (%). Знайти середнє значення та ймовірні межі визначення.

31. Для визначення заліза у зразках промислової води із 250 мл води після випаровування і виконання реакцій з о-фенантроліном отримали 25,0 мл забарвленого розчину. Оптичні густини розчинів

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
A	0,110	0,128	0,116	0,130	0,106

Обчислити вміст заліза у зразках води (мг/л), якщо товщина поглинаючого шару l = 50 мм, а молярний коефіцієнт поглинання фенантролінату заліза (II) $\varepsilon_{508}=11\times10^3$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

32. Для визначення нікелю у сплаві на основі міді використали реакцію Ni(II) з диметилгліоксимом на фоні пірофосфату (pH ~ 10) в присутності пероксимоносульфатної кислоти. Аналіз виконали способом добавок. З наважки сплаву 0,5 г отримали 100,0 мл досліджуваного розчину. До чотирьох аліквотних частин в 10,0 мл розчину додали відповідно 0,2; 0,5; 0,75; 1,00 мл стандартного розчину з T_{Ni} = 0,01 мг/мл, а розчини довели до об'єму 25,0 мл. Після виконання фотометричної реакції одержали такі значення оптичних густин червоної сполуки (l = 30 мм).

Добавка, мл	0	0,2	0,5	0,75	1,0
A	0,12	0,20	0,33	0,41	0,53

Обчислити вміст нікелю в сплаві (%) та статистично опрацювати результати аналізу.

33. Хром у бронзі визначали за поглинанням дихромату. Після переведення у розчин зразків бронз Cr(III) у вибраних умовах перевели у $Cr_2O_7^{2-}$. Вимірювання А при λ = 350 нм і l = 10 мм дали такі результати:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
Зразки бронз (A_x)	0,160	0,156	0,212	0,242

Обчислити вміст Cr у зразках бронз (%), якщо з наважки 1,0 г брали 1/10 аліквотну частину в 100 мл фотометрованого розчину. Рівняння графіка A = 0,222m, де m – вміст хрому у фотометрованому об'ємі, мг/100 мл.

34. Обчислити відносну похибку визначення концентрації ΔC/C за рахунок похибки вимірювання А, якщо абсолютна похибка вимірювання Т на цьому приладі ΔT = 0,005, а пропускання розчинів було, %

T, %	20	30	40	60	80

Побудувати залежність ΔC/C – A і визначити оптимальне А.

35. Запропонувати схеми фотометричних визначень:

1) Заліза у мідному сплаві;

2) Нікелю у сталі;

3) Титану у сталі;

4) Мангану у сталі, що містить хром;

5) Нікелю у бронзі;

6) Хлориду і сульфату у воді, що містить помітні кількості органічних сполук.

Написати рівняння відповідних реакцій.

36. Комплексонати Bi і Pb максимально поглинають при λ = 366 і 242 нм відповідно. Розчини суміші цих комплексонатів фотометрували в кюветі з l = 20 мм і отримали такі значення А:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
λ =366 нм	0,80	0,62	0,59	0,87
λ =242 нм	0,60	0,44	0,47	0,36

Обчислити вміст Bi і Pb у 100 мл розчину суміші, якщо значення молярних коефіцієнтів комплексонатів відповідно дорівнюють $\varepsilon_{366}^{BiY^-} = 1\times10^4$; $\varepsilon_{242}^{BiY^-} = 2{,}8\times10^3$; $\varepsilon_{366}^{PbY^-} = 9\times10^2$; $\varepsilon_{242}^{PbY^-} = 8{,}8\times10^3$.

37. Приготували 9 стандартних забарвлених розчинів моносульфосаліцилату заліза (III), які містили в 100,0 мл відповідно 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 мг Fe. Оптичну густину середнього розчину (10 мг Fe) вимірювали

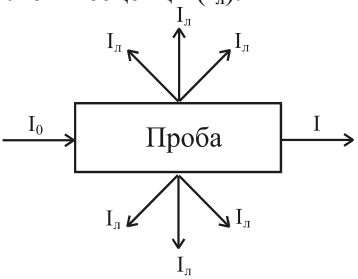
почергово стосовно перших чотирьох розчинів і вона становила відповідно 1,00; 0,75; 0,58; 0,24; оптичні густини решти чотирьох розчинів вимірювали стосовно середнього й отримали значення 0,22; 0,46; 0,76 і 1,02. Побудувати графік за цими даними і розрахувати його рівняння.

38. Оптична густина досліджуваного розчину $TiOH_2O_2^{2+}$ об'ємом 100,0 мл, виміряна проти аналогічного розчину з A = 0,50 і концентрацією титану 2,0 мг/мл при λ = 410 нм становить 0,26. Обчислити вміст титану в досліджуваному розчині.
39. Кобальт визначали за реакцією з нітрозо-R-сіллю різницевим способом добавок. З досліджуваного розчину об'ємом 50,0 мл відібрали 2 аліквотні частини по 10,0 мл в мірну колбу місткістю 25,0 мл. До однієї з аліквотних частин додали 2,0 мл стандартного розчину з T = 1,0 мг/мл і обидва розчини після виконання реакції розвели до позначки водою. З третьою аліквотною частиною того самого об'єму виконали реакцію в колбі з місткістю 50,0 мл. Оптичні густини перших двох розчинів фотометрували при λ = 420 нм в кюветах з l = 20 мм стосовно третього й отримали значення $A_{відн.}$ = 0,20 і $A_{відн.}$ = 0,32. Обчислити вміст кобальту у досліджуваному розчині, мг.

2. ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ

Якщо частинка поглинає квант електромагнітного випромінювання, то вона переходить в електроннозбуджений стан з енергією E_1, в якому перебуває дуже обмежений час (~10^{-8} с), повертаючись на рівень з меншою енергією чи незбуджений (E_0). Енергія збудженого стану може вивільнятись декількома шляхами, серед яких може бути і випромінювання відповідно до схеми:

Різниця інтенсивностей (потужностей) падаючого потоку I_0 і потоку, що вийшов з проби I, витрачається на збудження частинок проби і виникнення люмінесценції ($I_л$).



Якщо потоки I_0 і I мають певний напрям, то випромінювання проби $I_л$ поширюється в різних напрямах з однаковою ймовірністю.

Люмінесцентне випромінювання відрізняється від інших видів випромінювання, зокрема температурного, за такими ознаками:

– тривалістю світіння (час світіння після усунення джерела збудження), яка $\geq 10^{-10}$ с;

– нерівноважністю процесу, бо не пов'язана з тепловою енергією системи. Люмінесціююча молекула після втрати енергії збудження при кімнатній температурі не може знову її отримати у разі зіткнення з незбудженими молекулами, тобто збуджений електронний стан молекули за звичайних умов не перебуває у рівновазі з теплотою системи і енергією руху частинок, тому люмінесценцію називають холодним світінням;

– для люмінесценції характерне явище гасіння світіння сторонніми речовинами.

Ці ознаки люмінесценції вирізняють її серед інших форм нерівноважного світіння – комбінаційного розсіювання, звичайного розсіювання і відбивання світла та ін. Люмінесціювати речовини можуть в будь-якому агрегатному стані, проте в практиці аналізу найчастіше застосовують люмінесценцію речовин у розчині.

Джерела збудження люмінесціюючої речовини можуть бути різними. Якщо таким джерелом є світловий потік, то люмінесценцію називають фотолюмінесценцією (флуоресценція і фосфоресценція), яку найактивніше застосовують в аналізі. Якщо збудником речовини є енергія хімічної реакції, то такий вид люмінесценції називають хемілюмінесценцією, дія рентгенівських променів – рентген-люмінесценцією, ультразвуку – сонолюмінесценцією, механічна дія чи деформація – тріболюмінесценцією.

Молекулярна люмінесценція тісно пов'язана з молекулярною спектроскопією, оскільки поглинута молекулою світлова енергія теж повертається у вигляді випромінювання у більшості випадків з

втратою частини поглинутої енергії, тобто $h\nu_{люм} < h\nu_{погл}$, де $\nu_{люм}$, $\nu_{погл}$ – частоти люмінесценції та поглинання відповідно. У зв'язку з цим для кількісної характеристики фотолюмінесценції поглинуту перетворену енергію пов'язують з концентрацією речовини.

Люмінесцентний аналіз переважає абсорбційну молекулярну спектроскопію за чутливістю, оскільки корисний сигнал люмінесценції формується на невеликому фоновому, тоді як в абсорбційній спектроскопії його величина обмежена порівнянням двох великих сигналів I_0 та I. За сприятливих умов (великі значення молярних коефіцієнтів поглинання ε_λ, виходів світіння, малі значення холостого досліду та незначні впливи сторонніх речовин) можна досягнути межі виявлення на рівні пікограмів в 1 мл (10^{-12} г/мл) розчину. До високої чутливості можна додати і широкі інтервали визначуваних вмістів (до чотирьох порядків) за задовільної точності визначення. Зазначені переваги люмінесцентного аналізу над молекулярною абсорбційною спектроскопією забезпечили прогрес цього методу аналізу за останній час в аналізі речовин високої чистоти, мікровключень і малих поверхонь, органічних речовин і т.п.

Розглянемо детальніше механізм збудження молекулярної люмінесценції та її видів.

Поглинання світлової енергії є необхідною, але недостатньою умовою для виникнення люмінесценції. Відомо, що основний стан молекули – синглетний, в якому всі спіни електронів спарені (S_0). Триплетний рівень молекули (Т) характе-ризується двома неспареними електронами, тому він має меншу енергію порівняно з відповідним синглетним. Внаслідок збуд-ження молекули вона переходить з основного синглетного стану S_0 на один з коливних рівнів збудженого синглетного стану S_2 (рис. 2.1). Отриману енергію молекула може втрачати, як вже зазначалось, різними шляхами (схема 1), кожен з яких залежить від кінетики відповідних конкуруючих процесів, частину з яких зображено на рис. 2.1.

Конкуруючими передусім є процеси коливної релаксації VR-переходи між коливними рівнями без випромінювання та перенесення коливної енергії на сусідні молекули в розчині, які відбуваються з великою швидкістю (К~10^{13} $с^{-1}$), на відміну від газової фази, де цей вид релаксації не має такого значення. В розчинах характерна релаксація до найнижчих коливних рівнів з V_0 заданого стану S_2. З погляду кінетики характерною є так звана внутрішня конверсія (VC) – перехід молекули з нижнього коливного рівня стану S_2 на збуджений коливний рівень нижчого синглетного стану S_1. Такий перехід характерний для молекул з невеликою різницею рівнів енергії в станах S_2 і S_1 та значним перекриванням їхніх коливних рівнів. Після переходу молекули на коливний рівень V_5 стану S_1 вона швидко дезактивується внаслідок коливної релаксації $V_5 \rightsquigarrow V_0$.

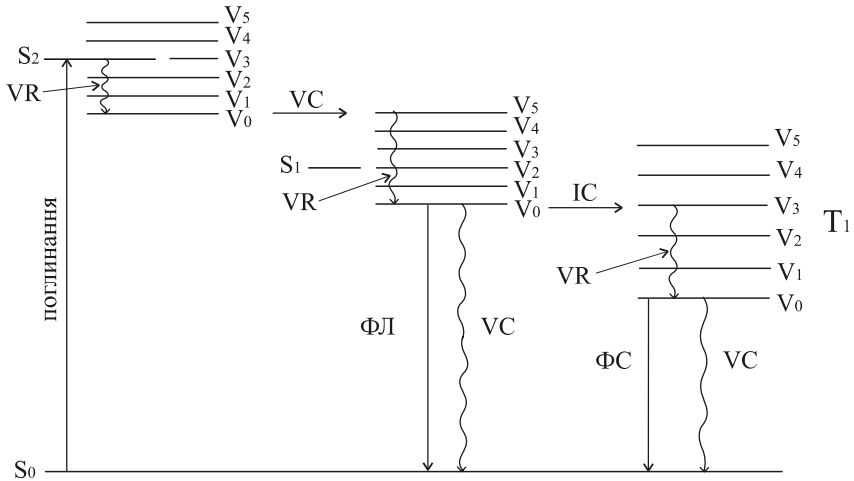


Рис. 2.1. Електронні енергетичні рівні молекули та відповідні переходи між ними: S_0 – основний синглетний незбуджений рівень; S_1, S_2 – два збуджені електронні синглетні рівні з відповідними коливними V; T_1, T_2 – збуджені триплетні рівні та відповідні коливні V; VR – коливна релаксація; IC – інтеркомбінаційна конверсія; ФЛ – флуоресценція; ФС – фосфоресценція

З рівня $V_0(S_1)$ молекула може дезактивуватися різними шляхами, але найімовірніше буде перехід $V_0(S_1) \rightarrow S_0$, який супроводжується випромінюванням і називається флуоресценцією (ФЛ). Крім зазначеного переходу, можлива так звана інтеркомбінаційна конверсія (ІС) – перехід молекули на збуджений триплетний рівень T_1 з наступною коливною релаксацією $V_2(T_1) \rightsquigarrow V_0(T_1)$. Оскільки такий перехід заборонений за спіном, то відбувається для деяких молекул, а швидкість ІС стає близькою до швидкості конкуруючих процесів з константою, близькою до $10^6 – 10^9$ $с^{-1}$. Перехід $T \rightarrow S_0$ теж малоймовірний, тому він можливий за тривалого часу життя збудженого стану на рівні T_1 ($10^{-6} – 10$ с). Якщо процес $T_1 \rightarrow S_0$ супроводжується випромінюванням, то його називають фосфоресценцією (ФС). Отже, ФС – це вид люмінесценції, коли молекула переходить зі збудженого триплетного рівня в основний і, отже, є результатом інтеркомбінаційної конверсії ІС ($S_1 \rightarrow T_1$).

Енергія триплетного рівня T_1 завжди менша від енергії синглету S_1, тому конверсія в основний стан S_0 переважає випромінювання (ФС) у звичайних умовах. У зв’язку з цим для використання ФС в аналізі пробу охолоджують, наприклад, до температури рідкого азоту (77 К).

Оскільки час збудженого стану T_1 значний, то зростає імовірність гасіння. Щоб цього уникнути, молекулу іммобілізують – поміщають у в’язке середовище чи охолоджують, що підвищує жорсткість структури молекули. Наприклад, таким середовищем може бути суміш розчинників – етилового ефіру, ізопентану та етанолу в об’ємному співвідношенні 5:5:2 при температурі рідкого азоту (77 К). Іммобілізацію можна провести на інших твердих основах – сорбентах: силікагелі, фільтрувальному папері, і отримати ФС при кімнатній температурі. Інший напрям – використання ПАР, міцели яких захищають молекулу від зіткнень і хімічних дій. Цікавою виявилась можливість прискорення переходів $S_1 \rightarrow T_1$ і $T_1 \rightarrow S_0$ введенням у простір досліджуваної молекули чи атома

іншого тяжкого атома, наприклад, Tl (ефект важкого атома), внаслідок чого чіткішим стає спектр ФС і значно зростає селективність і чутливість фосфоресцентного визначення.

Сенсибілізована люмінесценція. Якщо стороння молекула А схильна до люмінесценції, а її електронний рівень за енергією близький або менший за енергію збудження люмінесціюючої молекули D*, то внаслідок передачі енергії молекула-акцептор А переходить в електронно-збуджений стан А*, який може супроводжуватись люмінесценцією (див. схему).

$$D + h\nu_{зб} \rightarrow D^*;$$

$$D^* + A \rightarrow A^* + D;$$

$$A^* \rightarrow A + h\nu_{л}.$$

Люмінесценцію такого типу називають сенсибілізованою і вона може бути флуоресцентною чи фосфоресцентною. Для її виникнення необхідною умовою є перекривання спектрів люмінесценції молекули D зі спектром поглинання молекули А. Розрахована середня відстань, на якій повинні перебувати донор і акцептор, щоб між ними відбулась передача енергії. Ця відстань значно перевищує геометричні розміри взаємодіючих молекул і коливається в межах 3 – 8 нм.

Отож, два види люмінесценції – ФЛ і ФС – конкуруючі, залежать від типу молекули та її оточення.

З дещо іншим підходом можна розглянути класифікацію видів люмінесценції за механізмом елементарних процесів (Вавілов С.І.). За цією класифікацією розрізняють резонансну, спонтанну, вимушену і рекомбінаційну люмінесценцію.

На рис. 2.2. показано схеми переходів між енергетичними рівнями молекул, які пояснюють перші три види люмінесценції.

Якщо молекула, поглинувши квант енергії ($E_0 \rightarrow E_1$), через деякий час повертається у вихідний стан (E_0) з випромінюванням кванта тої самої енергії, то таку люмінесценцію називають

спонтанною. Вона характерна для атомної пари і деяких простих молекул у газовій фазі.

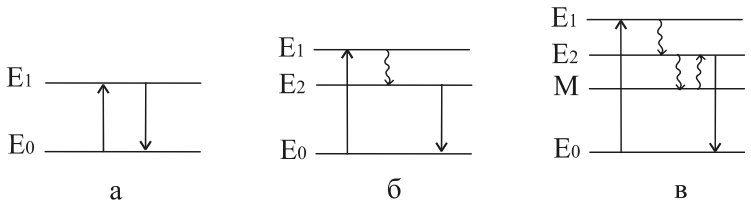


Рис. 2.2. Схеми рівнів енергії і електронних переходів між ними у випадку резонансної (*а*), спонтанної (*б*) і вимушеної (*в*) люмінесценції

У випадку спонтанної люмінесценції зі збудженого рівня E_1 молекула швидко без випромінювання переходить на нижчий збуджений рівень E_2, після чого відбувається перехід $E_2 \rightarrow E_0$ з випромінюванням кванта меншої енергії, ніж поглинутого. Цей вид люмінесценції є типовим для складних молекул у парі та розчині. Варто зазначити, що ймовірність повернення молекули зі збудженого рівня на незбуджений з випромінюванням для резонансної і спонтанної люмінесценції визначається будовою та властивостями молекули і не залежить від температури.

Дещо складнішою є схема вимушеного виду люмінесценції, де, крім вихідного E_0 і збуджених рівнів E_1 і E_2, можливий і метастабільний рівень М. Перехід $M \rightarrow E_0$ – малоймовірний, оскільки ці рівні мають різну мультиплетність. Зі збудженого рівня E_1 молекула без випромінювання може перейти на рівень E_2 (хвиляста стрілка), а потім і на рівень М. Якщо молекула набуде додаткової енергії ззовні, то, маючи запас внутрішньої коливної енергії, вона може перейти на вищий енергетичний рівень E_2, звідки повертається на основний рівень E_0 з випромінюванням. Час перебування молекули у збудженому стані в цьому випадку зростає, тому тривалість люмінесценції в значній мірі залежатиме від температури. Цей вид люмінесценції притаманний складним

органічним молекулам, поміщеним у жорстке середовище при низьких температурах. Спонтанну та вимушену люмінесценцію ще називають молекулярною.

Рекомбінаційна люмінесценція виникає в реакції рекомбінації радикалів чи іонів з утворенням збуджених молекул. Інші види рекомбінаційної люмінесценції відбуваються у складних кристалічних системах – кристалофосфорах, до складу яких входить матриця, активатор та іноді плавень. Кристалофосфор готують термічною обробкою. Активатор спотворює розміщення іонів кристалічної ґратки матриці і призводить до утворення дефектів домішок. Світіння кристалофосфорів здебільшого тривале. Збуджені центри світіння іонізують, утворюються і мігрують електронно-діркові пари – делокалізовані електрони та дірки. Оскільки спектри люмінесценції з рекомбінаційним світінням неспецифічні стосовно природи активатора, то цей вид світіння менше використовують у практиці аналізу. Структурність спектра люмінесценції є неодмінною ознакою нерекомбінаційного виду люмінесценції. До нього належить велика група кристалічних речовин, які різняться природою матриці та випромінюючого центра – іона, молекули, квазімолекули, комплексу. Активаторами люмінесценції кристалофосфорів є переважно іони з d і f-електронною конфігурацією.

2.1. Закономірності люмінесценції

Енергетика люмінесценції. Ефективність перетворення речовиною поглинутої енергії в енергію випромінювання відображають енергетичний (B_e) і квантовий ($B_{кв}$) виходи люмінесценції. Енергетичний вихід люмінесценції – це відношення випромінюваної енергії ($E_{люм}$) до поглинутої ($E_{погл}$)

$$B_e = \frac{E_{люм}}{E_{погл}} = \frac{N_{люм}}{N_{зб}} \cdot \frac{h\nu_{люм}}{h\nu_{зб}} = \frac{N_{люм}}{N_{зб}} \cdot \frac{\nu_{люм}}{\nu_{зб}} \qquad (2.1)$$

де $N_{люм}$, $\nu_{люм}$, $N_{зб}$, $\nu_{зб}$ – кількість квантів, частота люмінесценції і кількість поглинутих квантів з відповідною частотою.

Квантовий вихід – відношення кількості квантів випромінювання до кількості поглинутих квантів

$$B_{кв} = \frac{N_{люм}}{N_{зб}}. \qquad (2.2)$$

З рівнянь (2.1) і (2.2) одержуємо:

$$B_e = B_{кв} \cdot \frac{\nu_{люм}}{\nu_{зб}},$$

або

$$B_e = B_{кв} \cdot \frac{\lambda_{зб}}{\lambda_{люм}}. \qquad (2.3)$$

Оскільки $\lambda_{зб} < \lambda_{люм}$, то очевидно, що квантовий вихід є частиною енергетичного.

Залежність між енергетичним виходом і довжиною хвилі збуджуючого потоку відома як закон Вавілова С.І., згідно з яким $\mathbf{B_e}$ спочатку зростає прямопропорційно до довжини хвилі збудження $\lambda_{зб}$, залишається сталим на деякому інтервалі довжин хвиль і потім різко зменшується (рис. 2.2).

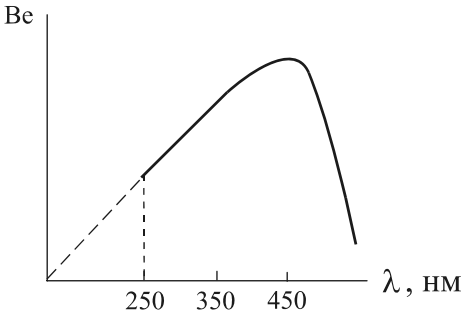


Рис. 2.2. Залежність енергетичного виходу
від довжини хвилі збуджуючого потоку

У межах лінійної залежності B_e від $\lambda_{зб}$ правильне рівняння

$$B_e = k\lambda_{зб}. \qquad (2.4)$$

Отже, з закону випливає сталість величини квантового виходу в зазначених межах довжин хвиль. Справді, з рівнянь (2.3) і (2.4) отримаємо

$$B_{кв} = B_e \cdot \frac{\lambda_{люм}}{\lambda_{зб}} = k \cdot \lambda_{люм}, \qquad (2.5)$$

де $\lambda_{люм}$ – довжина хвилі, що відповідає максимуму спектра люмінесценції.

Отож, враховуючи рівняння (5), у всьому спектральному діапазоні, де B_e пропорційний $\lambda_{зб}$, квантовий вихід є сталим (рис. 2.3), тобто в цьому діапазоні довжин хвиль збудження у випромінювання перетворюється та сама частка поглинутих квантів, незалежно від їхньої частоти. Цей важливий висновок з закону Вавілова стосується лише стоксової ділянки спектра; у разі переходу до антистоксової (ділянка перекривання спектрів) $B_{кв}$ різко зменшується.

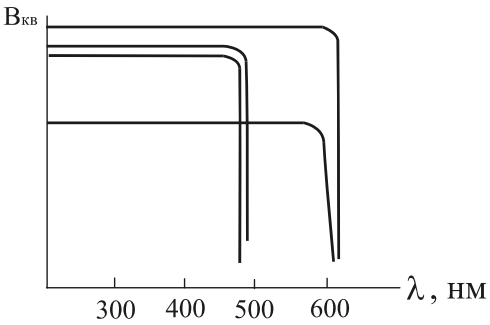


Рис. 2.3. Залежність $B_{кв}$ від $\lambda_{зб}$ для:

1 – родаміну; *2* – β-нафтолу; *3* – акридину; *4* – ескуліну

Головно $B_{кв} < 1$, а згідно з рівнянням (5) B_e – ще менший, тобто частина енергії збудження практично завжди витрачається на переходи молекули без випромінювання. Ці втрати енергії називають стоксовими втратами і можуть перевищувати 50%.

Спектр люмінесценції. Залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі чи частоти випромінювання називають спектром люмінесценції. Він є індивідуальною характеристикою люмінесціюючої речовини і використовують для ідентифікації. Для складних молекул форма і положення спектра не залежать від довжини хвилі збудження люмінесценції. Цей важливий факт відображає механізм її збудження (рис. 2.4).

З можливих збуджених рівнів молекули E_1, E_2, E_3 лише перехід $E_1 \rightarrow E_0$ супроводжується люмінесценцією. Надлишкова енергія рівнів E_2, E_3 витрачається на переходи без випромінювання ($E_3 \rightsquigarrow E_1$, $E_2 \rightsquigarrow E_1$). Стабільність спектрів люмінесценції свідчить про те, що ці переходи відбуваються набагато швидше за середній час існування збудженого стану. Форма спектра люмінесценції визначається природою молекули та внутрішніми взаємодіями в ній і практично не залежить від міжмолекулярної взаємодії.

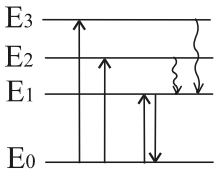


Рис. 2.4. Механізм збудження люмінесценції складної молекули

Закон Стокса–Ломмеля.

За відомим правилом Д. Стокса енергія кванта люмінесценції завжди менша за енергію кванта збудження

$$h\nu_{люм} < h\nu_{зб},$$

тобто лише частина поглинутої енергії перетворюється у випромінювання, решта витрачається на збільшення коливної енергії молекул, передачу іншим молекулам. Проте експериментальні дослідження довели, що правило Стокса не завжди виконується,

що є очевидним через часткове перекривання спектрів поглинання і люмінесценції. Правило виконується лише у випадку простих молекул у газовій фазі. Загальніша закономірність, яка витримується завжди, відома як закон Стокса–Ломмеля: спектр люмінесценції загалом і його максимум зсунуті щодо спектра поглинання і його максимуму в довгохвильову ділянку (рис. 2.5). Правило Стокса стосується окремої молекули і характеризує одиничний акт поглинання і випромінювання світла. Воно стверджує, що молекула не може випромінити більших за енергією квантів за рахунок поглинання менших. Закон Стокса-Ломмеля, навпаки, розглядає поглинання і випромінювання світла всією сукупністю молекул, тому має статистичний характер. Наявність антистоксової ділянки (заштрихована частина на рис. 2.5) свідчить про те, що можлива нерівність $h\nu_{люм} > h\nu_{зб}$, тобто утворення більших за енергією квантів люмінесценції, яке можливе за рахунок комбінації наявної коливної енергії з поглинутими квантами.

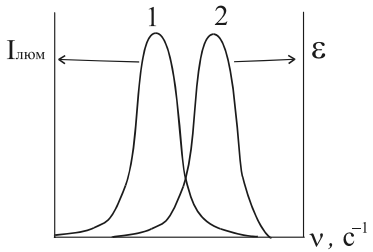


Рис. 2.5. Розміщення спектрів люмінесценції (*1*) і поглинання (*2*)

Правило дзеркальної симетрії Льовшина.

За цим правилом нормовані (зведені до одного максимуму і подані у функції частот) спектри поглинання і флуоресценції дзеркально симетричні щодо прямої, проведеної через точку перетину спектрів пенпендикулярно до осі частот (рис. 2.6).

Це правило справджується для більшості молекул, особливо великих. Якщо виконується це правило, то правильне відношення

$$\nu_{погл} + \nu_{фл} = 2\nu_0 ,$$

тому

$$\nu_{погл} - \nu_{фл} = 2(\nu_{погл} - \nu_0). \qquad (2.6)$$

Графік залежності ($\nu_{погл} - \nu_{фл}$) – $\nu_{погл}$ є прямою з tg=2.

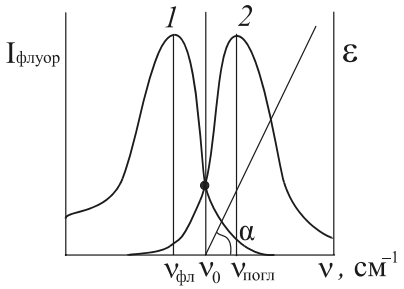


Рис.2.6. Дзеркальна симетрія спектрів люмінесценсії (*1*) і поглинання (*2*)

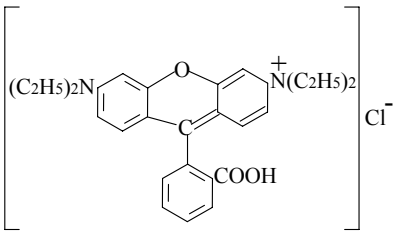
Зв'язок люмінесцентної здатності молекули з її будовою. Ґрунтовному поясненню цього зв'язку піддаються переважно молекули органічних речовин. Доведено, що однією з умов, яка сприяє люмінесцентній здатності молекули, є наявність ланцюга спряження, особливо у випадку ароматичних сполук. Ускладнення структури за рахунок видовження ланцюга спряження сприяє люмінесценції. Для нафталіну властива фіолетова люмінесценція, антрацену – голуба, нафтацену – зелена, пентацену – червона.

Має значення і природа замісника в молекулі. Електронодонорні замісники $–CH_3O$, $–OH^–$, $–NH_2$, $–CN^–$ підсилюють люмінесценцію і зсувають спектр люмінесценції у бік довших хвиль. Електроноакцепторні замісники: –COOH, $–R(CH_3,\ C_2H_5)$, $–NO_3^–$ послаблюють люмінесценцію і теж зсувають спектр люмінесценції до довших хвиль.

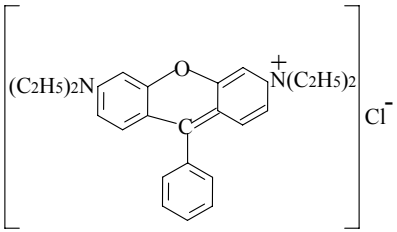
Крім ланцюга спряження, на люмінесцентні властивості молекули впливають: схильність до мезомерії, таутомерії, утворення о– і n– хіноїдних кілець, внутрішньоводневих зв'язків.

Не менш важливою властивістю люмінесціюючої молекули є її симетрія і жорсткість структури. Жорсткість сприяє закріпленню молекули в певному середовищі, а також зниженню температури.

До сполук, які мають люмінесцентну властивість, належать родамінові барвники. На відміну від близьких за структурою трифенілметанових барвників вони виявляють яскраву люмінесценцію у розчинах (вода, спирт), чому сприяють кисневі містки, які надають молекулі родамінів жорсткої плоскої структури. Трифенілметанові барвники не люмінесціюють, бо окремі частини їхніх молекул можуть обертатися навколо центрального атома вуглецю. Наприклад, можна порівняти молекули родаміну С і малахітового зеленого.



I



II

Гасіння люмінесценції. Компоненти розчину можуть зменшувати $I_л$ чи $B_{кв}$, тобто відбувається явище гасіння як одна з ознак люмінесцентного випромінювання. Гасіння може бути зумовлене самою люмінесціюючою речовиною при значних її концентраціях (ефект "внутрішнього фільтра"), про що йтиметься далі.

За природою гасіння розрізняють гасіння першого та другого роду.

Гасіння першого роду зумовлюють хімічні та фізико-хімічні процеси з незбудженою молекулою люмінесціюючої речовини – частина енергії збудження витрачається, наприклад, на іонізацію молекули чи збільшення її коливного чи обертального руху. Такі процеси в часі близькі до часу власного коливання молекул (10^{-13} – 10^{-14} с). Тривалість збудженого стану τ не змінюється, бо у збуджений стан переходить лише та частина молекул, яка не зазнала змін. Спектр люмінесценції за такого типу гасіння змінюється. Прикладом може бути "хімічне" гасіння, яке здебільшого залежить від pH розчину. Анілін у межах pH 5–13 при збудженні світлом з

λ=290 нм люмінесціює голубим світлом, тоді як катіон анілінію чи аніон аніліну не люмінесціюють.

Гасіння другого роду відбувається тоді, коли зовнішньої дії зазнають збуджені молекули – під час передачі енергії на незбуджені молекули, хімічних реакцій збуджених молекул. Величина τ в таких випадках змінюється. За ознакою зміни чи сталості τ можна визначити природу гасіння.

Враховуючи процеси гасіння, розрізняють:

– концентраційне гасіння, коли концентрація люмінесціюючої речовини перевищує 10^{-5} г/мл. За наявності концентраційного гасіння змінюється не тільки інтенсивність (вона зменшується), а й спектр люмінесценції. Причин концентраційного гасіння може бути декілька (різної природи). Зі збільшенням концентрації люмінесціюючої речовини зменшується відстань між молекулами, а це призводить до можливості резонансної взаємодії з передачею частини енергії, наслідком якої є зменшення інтенсивності люмінесценції. Зі збільшенням кількості молекул збільшується імовірність взаємодії між ними та з молекулами розчинника й утворення асоціатів, не здатних люмінесціювати;

– гасіння сторонніми речовинами: SO_4^{2-}, J^-, Br^-, NO_3^-, Cu^{2+}, Fe^{3+}, O_2, SO_2, гідрохінон та ін.

Розчинний кисень як гасій другого роду полегшує перехід молекул ароматичних сполук $S_1 - T_1$, а з рівня Т відбувається перехід без випромінювання. Можливе гасіння молекулярним O_2 і люмінесценції комплексів лантаноїдів, бо після його видалення $\mathbf{I_л}$ збільшується в 1,4–3,6 раза, тоді як видалення кисню з розчинів хлоридів лантаноїдів не дає подібного ефекту. Це означає, що O_2 зменшує $\mathbf{I_л}$ в цьому випадку внаслідок дезактивації збудженого стану органічної частини молекули комплексу. Сторонні речовини зменшують τ, тобто це гасіння другого роду. Кінетику такого виду гасіння описують рівнянням Штерна–Фольмера:

$$B_0/B = 1 + kC,$$

де B_0, B – квантові виходи люмінесценції відповідно за відсутності гасія та його присутності з концентрацією С.

Стала k залежить від кількості зіткнень люмінесціюючої молекули з гасієм за одиницю часу (z) та часу життя збудженого стану

$$k = \beta\tau_0 z .$$

Тут β – стала, яка не перевищує 1; τ_0 – час життя збудженого стану за відсутності гасія;

– забарвлені сторонні речовини можуть гасити люмінесценцію через поглинання випромінювання забарвленим розчином. Природа такого виду гасіння аналогічна до впливу великих концентрацій люмінесціюючої речовини (так зване резонансне гасіння або ефект "внутрішнього фільтра").

– температурне гасіння належить до гасіння другого роду, бо з підвищенням температури зменшується **τ**.

2.2. Сполуки, які використовують у люмінесцентному аналізі

У люмінесцентному аналізі використовують власне світіння багатьох неорганічних сполук. Так поводять себе, зокрема, галогеніди Sb(III), Bi(III), Pb(II), Sn(II), Tl(I), In(III), солі уранілу UO_2^{2+}, рідкісноземельних металів підгрупи церію – Sm, Eu, Tb, Yb, Dy, Gd і ін. Люмінесценція галогенідів Tl(I), Pb(II), Bi(III), Tl(IV) збуджується випромінюванням з різними довжинами хвиль, що сприяє визначенню їх за сумісної присутності. Дуже характерними є молекулярні спектри люмінесценції солей уранілу у видимій ділянці спектра (450–650 нм). Світіння цих солей у розчинах навіть інтенсивніше, ніж у твердому стані. Для визначення UO_2^{2+} використовують середовище HF, H_2SO_4, H_3PO_4 чи триметилфосфату при кімнатній температурі. Збуджують люмінесценцію в УФ-ділянці, починаючи з 330 нм.

Найбільшого значення у люмінесцентному аналізі мають реакції комплексоутворення, передусім з органічними лігандами. Серед них – 8-оксихінолін, окси-, азо- і оксиазометанові сполуки, родамінові барвники і багато інших. Використання багатьох органічних реагентів є, до речі, спільним у люмінесцентному і фотометричному аналізі, бо часто умови утворення комплексів з іонами металів такі самі. Ці факти свідчать про близькість обох методів, пов'язаних з поглинанням світлової енергії.

Згідно з сучасними уявленнями люмінесценція комплексів з органічними лігандами пов'язана з природою та відносним розміщенням енергетичних рівнів металу і ліганда, а також електронними переходами між ними.

Якщо рівень атома А розміщений вище синглетного S_1 і триплетного Т органічного ліганду (рис. 2.7, *а*), то атом металу утворює хелатний цикл, а у разі збудження люмінесціює його органічна частина і спектр люмінесценції зумовлений головно ππ*-станами ліганда.

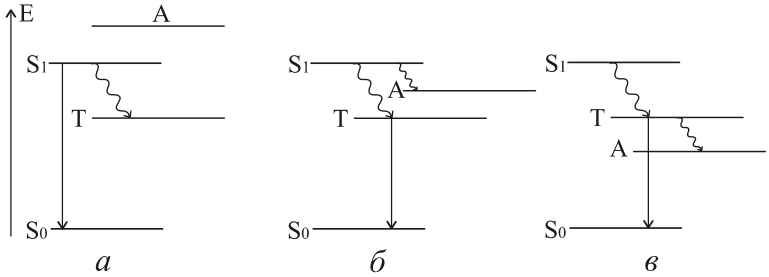


Рис. 2.7. Розміщення синглетних S_1, триплетних Т і атомних А рівнів у хелатах металів

Якщо атомний рівень розміщений нижче S_1-рівня ліганда (рис. 2.7, *б*), то такий хелат не люмінесціює через переходи без випромінювання $S_1 \rightsquigarrow A$, $S_1 \rightsquigarrow T$. Його люмінесценція можлива лише у твердих середовищах.

У випадку *в* може відбуватися атомна люмінесценція (перехід $A \rightarrow S_0$), як це відбувається у комплексах РЗЕ з переходами всередині 4f-оболонки і дуже характеристичну (вузькі смуги з напівшириною в декілька нм). Люмінесценція типу *а* характерна для комплексів неперехідних металів з заповненими d-рівнями, типу *б* – перхідних металів.

Одним з напрямів люмінесцентного аналізу є застосування кристалофосфо́рів. Це системні об'єкти, які містять основу (матриця), якою є високочисті оксиди, карбонати, силікати, фториди чи сульфіди металів I – III груп та домішки металів (активаторів). Кристалофосфо́ри окремо готують, піддаючи термічній обробці, а при опроміненні УФ люмінесціюють характерним для домішки випромінюванням. Спектри люмінесценції здебільшого характеристичні, а методики високо чутливі і селективні. Дуже цінними є кристалофосфо́ри для визначення РЗМ від Ce до Yb. Відомо багато кристалофосфо́рів, активованих U(VI). Їхнє світіння дуже яскраве, особливо фосфорів на основі фторидів лужних металів, тому U найчастіше визначають за люмінесценцією кристалофосфо́ру, активованого NaF. Отримано багато криста-лофосфорів на основі тетраборату натрію (голубувато-зелена ФЛ), MgO, $CaCO_3$ (червона), $SrCO_3$ (жовта).

Особливе місце в методах люмінесцентного аналізу займає аналіз органічних речовин, ефективність якого значною мірою пов'язана з різницею в умовах збудження люмінесценції і випромінювання органічних молекул. Можливості використання люмінесценції розширює ефект, відомий як ефект Шпольського. Дослідник вважав, що спектральний аналіз за допомогою квазілінійчастих емісійних спектрів дає змогу виявити й ідентифікувати індивідуальні органічні сполуки з тією ж прецизійністю , швидкістю і чутливістю, як і атоми елементів за допомогою атомного емісійного аналізу. Для отримання дискретних спектрів люмінесценції, наприклад, ароматичної молекули, її треба помістити в кристалічну, зазвичай органічну, матрицю – розчинник з

розмірами молекул, близькими до молекул люмінесціюючої речовини. Така система – своєрідний органічний кристалофосфор, який за формою нагадує уже згадуваний неорганічний. У таких жорстких умовах молекула характеризується вузькими смугами поглинання і випромінювання. Ширина смуг зменшується в окремих випадках до смуг атомних ліній. Такі спектри люмінесценції найхарак-терніші для ароматичних поліциклів. Проте квазілінійчасті спектри можна отримати для невеликої кількості органічних речовин; коло таких речовин розширюється, якщо використати неорганічну матрицю при низькій температурі. Прикладами такої матриці можуть бути концентровані водні розчини HCl, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al_2(SO_4)_2$, $YbCl_3$ та ін. В таких матрицях одержують характеристичні спектри люмінесценції (фосфоресценції) фенолу та аніліну. Припускають, що основним процесом між матрицею й органічним активатором є сольватація органічної молекули молекулами чи іонами матриці. Як вже згадувалось, характеристичні спектри звичайно можна отримати для невеликої кількості органічних речовин. Крім спеціальних умов, які дають змогу отримати такі спектри (умови Шпольського), застосовують і так зване синхронне сканування, коли забезпечується співпадання за довжинами хвиль положення монохроматора збудження люмінесценції з макси-мумом смуги спектра збудження і положення монохроматора люмінесценції – з максимумом смуги люмінесценції. Завдяки такій методиці отримання спектра можливий аналіз навіть складних сумішей органічних речовин.

2.3. Якісний і кількісний люмінесцентний аналіз

Висока чутливість люмінесцентного методу дає змогу використовувати люмінесцентні реакції для виявлення речовин у різних об’єктах, причому використовують реакції різних типів. Для якісного аналізу іноді використовують власну люмінесценцію

речовин – галогенідів Sb(III), Sn(II), Tl(I), In(III) і ін. Частіше користуються реакціями утворення комплексних сполук. Наприклад, мідь виявляють за яскравою синьою люмінесценцією її комплексу з саліцилалазином (межа виявлення 0,25 мкг в 5 мл розчину); берилій з морином утворює комплекс з яскравою зеленою люмінесценцією. Широко використовують комплекси металів з 8-оксихіноліном для виявлення Li, Mg, Sc, Al, In, Ga і ін. В якісному аналізі можна використати явище гасіння люмінесценції чи зміни її кольору. Варто зазначити, що у багатьох випадках люмінесценцію можна спостерігати візуально залежно від складності об'єкта. Велике значення люмінесцентний якісний аналіз має в біології, фармакології, медицині, сільському господарстві, харчовій промисловості. Наприклад, якість насіння перевіряють за характером світіння – життєздатне насіння має жовте, нежиттєздатне – коричневе світіння. Свіже насіння гороху та квасолі люмінесціює голубим світлом, старе – не люмінесціює. Здорове насіння пшениці люмінесціює рівномірним синьо-голубуватим світлом, а пошкоджене паразитами – не люмінесціює.

Ефективним є якісний аналіз з використанням кристалофосфорів для виявлення домішок у чистих речовинах. Кристалофосфори на основі CaO виявляють домішки Se і Fe за червоною люмінесценцією, Tl (I) – за зеленою, Bi (III) – фіолетовою.

Кількісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на залежності інтенсивності люмінесценції $I_л$ чи квантового виходу $B_{кв}$ від концентрації люмінесціюючої речовини.

Кількість поглинутих речовиною квантів ($N_{погл}$) пропорційна різниці інтенсивності падаючого монохроматичного потоку I_0 та потоку, що вийшов з проби I_t

$$N_{погл} = k(I_0 - I_t). \qquad (2.7)$$

Інтенсивність люмінесценції залежить від кількості поглинутих квантів та квантового виходу світіння

$$I_л = k'N_{погл}B_{кв} = kk'(I_0 - I_t)\, B_{кв}. \qquad (2.8)$$

З основного закону світлопоглинання

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon cl},$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$; с – концентрація речовини моль/л; l – товщина поглинаючого шару, см.

Комбінуючи рівняння (2.7) і (2.8.), отримаємо

$$I_л = k'' I_0 B_{кв}(1 - 10^{-\varepsilon cl}). \qquad (2.9)$$

Вираз $10^{-\varepsilon cl}$ можна розкласти в ряд Тейлора

$$10^{-\varepsilon cl} = e^{-2,3\varepsilon,3} = 1 - 2,3\varepsilon,3 + \frac{(2,3\varepsilon 2,3^2}{2!} - \frac{(2,3\varepsilon 2,3^3}{3!} + \cdots$$

Добуток εcl – величина стала в умовах експерименту, якщо вона <0,01, то член $(\varepsilon cl)^2$<1% від εcl, тому всі члени ряду, за винятком другого, є малими величинами і тоді:

$$I_л = k'' I_0 B_{кв}(1 - 1 + 2,3\varepsilon cl) = 2,3\ k'' I_0 B_{кв}\ \varepsilon cl. \qquad (2.10)$$

Величини ε, l, k'', I_0, $B_{кв}$ – сталі, тому, об'єднавши їх у загальну сталу *a*, можна записати

$$I_л = a \cdot C. \qquad (2.11)$$

Стала *a* враховує те, що вимірюється лише частина випромінювання, яке рівномірно поширюється в усіх напрямах від центру світіння.

На практиці, залежність (2.11) справджується лише для малих концентрацій люменесціюючої речовини С (рис. 2.8).

Відхилення від лінійної залежності після C_0 (так званої порогової концентрації) зумовлене концентраційним гасінням люмінесценції (див. вище). В багатьох випадках цей тип гасіння описують рівнянням

$$B = B_0 e^{-k(C - C_0)}, \qquad (2.12)$$

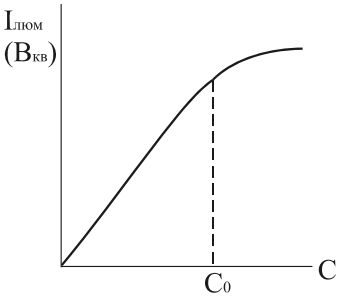


Рис. 2.8. Залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації речовини

де B і B_0 – квантові виходи люмінесценції при концентрації C і $C \to 0$ відповідно; C_0 – порогова концентрація, при досягненні якої починається концентраційне гасіння**;** k – ста-ла величина.

Оскільки люмінесцентне випромінювання проби поширюється в різних напрямах, то його можна спостерігати під будь-яким кутом. На практиці використовують такі варіанти спостереження світіння: під кутом 90° (рис. 2.9, *а*), під невеликим кутом (рис. 2.9, *б*) та кутом в 180° (рис. 2.9, *в*).

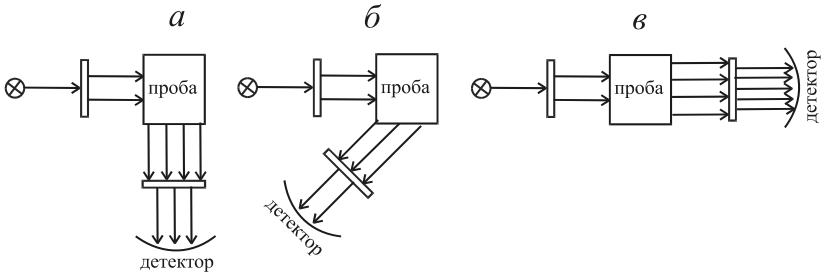


Рис. 2.9. Варіанти спостереження світіння люмінесценції

В більшості приладів використовують варіант *а*, як найзручніший конструкційно. Варіант *б* застосовують у випадку концентрованих розчинів і тих, які помітно поглинають люмінесцентне випромінювання. У наукових дослідженнях доцільно використувати варіант *в*.

Принципова схема найпоширенішого флуориметра показана на рис. 2.10.

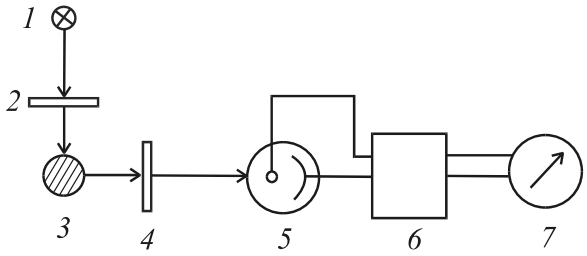


Рис. 2.10. Принципова схема флуориметра:
1 – джерело УФ-випромінювання; *2,4* – первинний і вторинний світлофільтри;
3 – кювета з пробою; *5* – фотодетектор; *6* – підсилювач; *7* – реєстратор

Найпоширенішими в неорганічному люмінесцентному аналізі є методи з використанням комплексів металів з органічними лігандами. На відміну від молекулярної спектроскопії, люмінесцентні властивості комплексу залежать від природи і взаємного розміщення електронних рівнів металу та ліганду. Про цю особливість частково вже йшлося. Потрібної селективності визначення, як і у молекулярній спектроскопії, досягають регулюванням кислотності середовища, введенням маскуючих добавок, відокремленням заважаючих компонентів або відокремленням комплексу визначуваного елемента екстракцією (екстракційно-люмінесцентні визначення). Попередні аналітичні операції прості й подібні до тих, які застосовують у методах молекулярної спектроскопії.

Найчастіше застосовують оксиазо- і оксиазометинові сполуки, які містять різні радикали і кислотні залишки. Їх застосовують для визначення Al, Mg, Ga, Nb та ін. Іншим класом реагентів, якими визначають Al, Be, Th, Zr є оксипохідні флавону (морин, кварцетин). Широко застосовуються 8-оксихінолін та його похідні, похідні триоксифлуорону й оксиантрахінолів, родаміни та ін. Деякі з наведених реагентів подано в табл. 2.1.

Селективними і чутливими люмінесцентними реагентами є родамінові барвники. Їхнє використання в аналізі пов’язане з доброю розчинністю в неполярних органічних розчинниках сполук металів з катіонами барвника (іонних асоціатів). Важливо те, що

сіль барвника практично не розчиняється в органічному розчиннику. У вигляді галогенідних ацидокомплексів Sb, In, Au, Ga, Hg, Tl з родамінами та наступною екстракцією розроблено методики екстракційно-люмінесцентного визначення цих елементів. Відокремлення екстракцією комплексу забезпечує високу селективність визначення, оскільки відбувається відокремлення від реагенту, який часто сам здатний люмінесціювати. Іноді застосовують охолодження розчинів комплексів до 77 К, що дає змогу збільшити $I_л$, а також сприяє появі фосфоресценції. Деякі розчини комплексів, які не флуоресціюють за кімнатної температури, виявляють таку властивість при охолодженні. Фосфоресцентний метод селективніший за флуоресцентний, бо в більшості випадків до фосфоресценції схильні комплекси, а не органічні реагенти.

Таблиця 2.1

Головні компоненти для люмінесцентного визначення металів

Реагент	Визнач. елемент	Колір люмінесценції	Межа виявлення мкг/мл
Морин	Al	Жовто-зелений	0,0005
Саліцилаль-о-амінофенол	Al	Зелений	0,0005
Люмомагнезон	Mg	Рожевий	0,002
Флавон	Sn	Голубий	0,002
8-оксихінолін –"–	Be Zr	Жовто-зелений –"–	1,0 0,02
8-(n-тозиламіно) хінолін –"–	Zn Cd	Зелений Зелений	0,02 0,02
Саліцилальазин	Cu	Синій	0,05
Семикарбазон саліцилового альдегіду	Zn	Синій	0,01

За останні роки досягнуто значних успіхів у застосуванні люмінесценції для визначення малих концентрацій органічних речовин в об'єктах довкілля, біологічних середовищах і т.п. Відомо, наприклад, що початковий склад органічних речовин у стічних водах може суттєво змінитися внаслідок процесів окиснення до карбонільних продуктів, здатних люмінесціювати під

впливом УФ-опромінювання. Подібно поводять себе і нафтопродукти. Суму органічних речовин чи окислених форм визначають за інтегральною люмінесценцією в межах 390-560 нм. Тривалість аналізу однієї проби 15-20 хв. Межа виявлення 0,015 мг/л. На відміну від традиційно застосовуваних методів визначення показників "хімічне споживання кисню", "біохімічне споживання кисню", які не завжди дають задовільні результати і є громіздкими, люмінесцентний метод без будь-якої попередньої підготовки дає змогу визначити сумарну кількість органічних речовин.

Відомо, що одним з найнебезпечніших канцерогенів є 3,4-бензпірен. За 90 хв у газових викидах автомобіля нагромаджується 130 мкг бензпірену, а дим однієї цигарки містить ~10 нг цього канцерогену. Люмінесцентний метод його визначення – один з найкращих. У природних водах його визначають безпосередньо без попередніх операцій збагачення. Для збільшення квантового виходу люмінесценції, який для води становить $3 \cdot 10^{-4}$, до неї додають аліфатичний вуглеводень у невеликих кількостях. Під час збовтування суміші утворюється стійка емульсія, а 3,4-бензпірен переходить в органічну фазу. При Т=77К емульсія яскраво люмінесціює, а спектр має структурний характер й ідентичний до спектра водного розчину. Найкращою матрицею виявилися октан, гексан і метилциклогексан. Варто додати, що 3,4-бензпірен є індикатором канцерогенів в об'єктах довкілля.

Дуже вибірковим є його визначення у повітрі. Пробу повітря пропускають через концентровану H_2SO_4, в якій бензпірен переходить в катіонну форму з максимальним поглинанням при λ=520 нм. Інші поліцикли, хоч і поглинають при цій довжині хвилі, але ні один з них, крім бензпірену, не люмінесціює. Зразок опромінюють потоком з λ=520 нм і вимірюють люмінесценцію при λ=545 нм. Визначення можливе в присутності 40 сполук без будь-якого попереднього розділення. Важливим є і те, що для збудження використовують видиме світло.

У фармакології відома методика люмінесцентного визначення рибофлавіну. Продукт його окиснення не люмінесціює, але легко відновлюється до рибофлавіну.

Явище люмінесценції здавна використовують у титриметрії для фіксування точки кінця титрування. Світіння в процесі титрування можна спостерігати візуально чи інструментом. Для фіксування точки кінця титрування використовують люмінесцентні індикатори, які дають змогу виконувати визначення в каламутних і забарвлених розчинах. Як і в інших видах титриметрії, в люмінесцентній можна використати всі чотири типи реакцій. Люмінесцентні індикатори здавна використовують для визначення кислотності вин, соків, ефірних масел тощо. Люмінесцентна титриметрія – точніший метод від люмінесценції, бо в процесі титрування визначається зміна інтенсивності люмінесценції, а не абсолютне її значення. З індикаторів найпоширенішими є протолітичні. Це – складні органічні речовини, молекули яких внаслідок протолізу втрачають або набувають здатності люмінесціювати. Так, 1-нафтиламін з електронодонорною групою NH_2 у молекулярній формі люмінесціює синім світлом, в той час як протонована – не люмінесціює. Протоліз спричиняє зміну електронної структури молекули, що узгоджується з іонно-хромофорною теорією індикаторів. Для протолітометричного титрування застосовують акридин (інтервал pH 4,8–6,8, зміна кольору люмінесценції зелений → голубий) і багато інших індикаторів.

Деякі органічні речовини, люмінесціюючи в розчині, втрачають цю властивість, адсорбуючись на поверхні осаду, або, навпаки, виявляють таку властивість. Ці речовини відомі як адсорбційні індикатори і їх застосовують у методах осаджувальної титриметрії. Добре відомі індикатори цього типу – флуоресцеїн, еозин, еритрозин, флоксин та інші в аргентометрії. Вміст MoO_4^{2-} можна визначати титруванням 0,05 М розчином $Pb(NO_3)_2$ при pH 5,0–6,5 з індикатором еритрозином до зникнення зеленої люмінесценції. За

допомогою флуоресцеїну визначають Ag^+, Pb^{2+}, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, еозину – Ag^+, Pb^{2+}, Br^-, J^-, CN^-.

Люмінесцентні індикатори, які називають металфлуоресцентними, застосовують у комплексонометричному титруванні. Серед них варто назвати морин і флуорексон (кальцеїн). Флуорексон застосовують для визначення Ca^{2+} у воді, титруючи комплексоном III до мінімальної люмінесценції.

Можна навести багато прикладів непрямих визначень, які ґрунтуються на гасінні люмінесценції. Люмінесценцію сульфату уранілу гасять аліфатичні кислоти та спирти. Кислоти визначають при кімнатній температурі, спирти – при 77 К. Ацетон визначають за гасінням люмінесценції флуоресцеїну Na (ураніну) при λ=254 нм. Під дією УФ на ацетон утворюються радикали, які взаємодіють з ураніном і утворюють нелюмінесціюючу сполуку типу лейкооснови. Це тип фотохімічної реакції з $C_н \sim 10^{-3}$%. Органічні кислоти уповільнюють реакцію.

2.4. Хемілюмінесцентний аналіз

Хемілюмінесценція (ХЛ) – різновид люмінесценції, коли збудження частинок (молекул, атомів, іонів) відбувається за рахунок енергії хімічної реакції. Явище хемілюмінесценції відоме давно, зокрема, використовується в життєдіяльності живих організмів (світіння жуків і комах, морських мікроорганізмів), пов'язане з процесами окиснення, тому йому ближча назва біохемілюмінесценція. Доведено, що хемілюмінесценцією супроводжуються більшість хімічних реакцій, зокрема, реакції окиснення-відновлення, проте частка енергії процесу, яка перетворюється у світлову, є дуже малою. В середині 30-х років XX ст. описали реакції окиснення гідросульфіту, спиртів, пірогалолу хромовою кислотою, оксалату калію вільним бромом (йодом), глюкози – перманганатом, розкладання води амальгамами натрію та калію. Слабке

світіння було зафіксоване і в реакції нейтралізації сильної кислоти лугом тощо.

Наприкінці 50-х і напочатку 60-х років XX ст. хемілюмінесценцію вперше запропонували як метод дослідження кінетики процесу окиснення вуглеводнів молекулярним киснем.

Загалом хемілюмінесценція характерна для двох типів реакцій.

1. Газофазових швидких (полум'я, атомізований стан) за участю великих концентрацій атомів і радикалів.
2. Реакцій окиснення-відновлення в розчинах за участю кисню, пероксидів чи інших окиснювачів. Вважають, що елементарними актами з великим тепловим ефектом є рекомбінація пероксидних радикалів, які утворюються під час окиснення вуглеводнів молекулярним киснем:

$$RH + O_2 \rightarrow ROOH$$

$$ROOH \rightarrow RO_2^{\bullet} + H$$

$$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow P$$

$$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \rightarrow P^{*} \rightarrow P + h\nu.$$

Для збудження хемілюмінесценції у видимій і УФ-ділянці спектра потрібна енергія, що перевищує 170 кДж/моль. Така енергія характерна для реакцій за участю вільних радикалів чи розпаду проміжних пероксидних сполук. Запропоновано два механізми збудження ХЛ:

- прямого збудження продукту реакцій за рахунок енергій елементарних актів;
- комбінації енергії електронно-збудженого стану з енергією коливних рівнів продукта реакції.

Схему ХЛ реакції можна зобразити так:

$$A + B \xrightarrow{K_{зб}} P^*,$$

де А, В – компоненти взаємодії; Р – продукт реакції; $K_{зб}$ – константа швидкості збуджуючої реакції.

Швидкість реакції збудження

$$V_{зб} = K_{зб}[A][B].$$

Перетворення продукту реакцій у збудженому стані P^* можливе, принаймні, двома шляхами:

$$P^* \xrightarrow{K_{люм}} P + h\nu \text{ – люмінесценція}$$

$$P^* \xrightarrow{K_{дез}} P \text{ – дезактивація без випромінювання,}$$

де $K_{люм}$, $K_{дез}$ – константи швидкості процесів люмінесценції та дезактивації без випромінювання відповідно.

Явище ХЛ з кількісного боку оцінюють інтенсивністю $I_{хл}$, яка пропорційна до концентрації продукту у збудженому стані

$$I_{хл} = K_{люм}[P^*] = \frac{K_{люм}}{K_{люм} + K_{дез}} \cdot V_{зб} \cdot \eta_{зб}. \qquad (2.13)$$

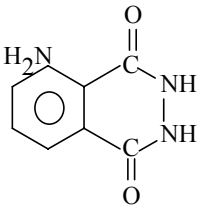
Тут $\eta_{зб}$ – вихід збудженого стану – частка актів, що призводить до утворення збудженої частинки.

Відношення $\frac{K_{люм}}{K_{люм} + K_{дез}} = \eta_{люм}$ є квантовим виходом люмінесценції – частка актів зі збудженим продуктом, яка призводить до люмінесценції.

Добуток $\eta_{зб} \cdot \eta_{люм}$ називають квантовим виходом ХЛ ($\eta_{хл}$). Тому $I_{хл} = \eta_{хл} \cdot V_{зб}$ є фундаментальним рівнянням хемілюмінесцентного аналізу, з якого очевидна його специфіка: параметр, який вимірюється, залежить не тільки від шляху перетворення збудженого продукту, а й від умов його одержання – середовища проходження процесу, концентраційних умов, кінетики утворення продукту у збудженому стані – випромінювача в ХЛ реакції. Величина $\eta_{хл}$ є найважливішою характеристикою

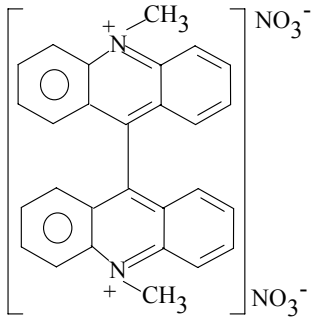
ХЛ реакції, бо загалом визначає її чутливість. За абсолютною величиною (абсолютний квантовий вихід – кількість фотонів, яку випромінює система в розрахунку на одну хімічно перетворену молекулу люмінесціюючої речовини – субстрату) $\eta_{хл}$ у різних реакціях дуже відрізняється: від декількох відсотків (реакція окиснення люмінолу) до величин $10^{-8} – 10^{-10}$ (реакції окиснення вуглеводнів молекулярним киснем).

Хемілюмінесценція відрізняється від інших видів люмінесценції лише механізмом утворення збуджених частинок. Подальша їхня доля не залежить від механізму збудження, тобто, як і для інших видів люмінесценції, відбуваються різного роду процеси дезактивації збудженого стану, характерні і для фотолюмінесценції.

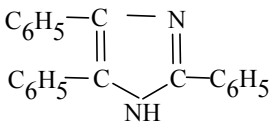


Явища ХЛ в аналізі вперше застосував А.К. Бабко з учнями (їхні праці кінця 50-х початку 60-х років XX ст.). Як реагенти в аналізі використовували речовини, перетворення яких супроводжується яскравим світінням. Такі реагенти назвали “феномени” ХЛ. Це – люмінол (гідразид 3-амінофталевої кислоти та його заміщені), світіння якого вперше описав О. Альбрехт у 1928 р.

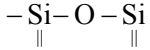
З інших “феноменів” варто виділити люцигенін (N,N'–диметилбіакридиннітрат) та інші похідні акридину, серед яких – акридинієві солі: метилсульфат 10-метилакридинію, метилсульфат 9,10-диметилакридинію та нітрат 9-ціано-10-метилакридинію. Особливістю цих субстратів є їхня здатність хемілюмінесціювати в реакціях з пероксидом водню та іншими окиснювачами у лужному та кислому середовищі, що сприяє селективності ХЛ визначень.

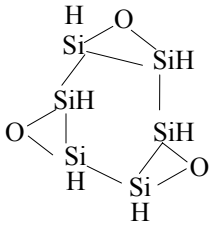


До “феноменів” належать лофін (2,4,5 – трифенілімідазол)



та силоксен $Si_6O_3H_6$ – сполука циклічної будови, в якій атоми водню безпосередньо зв’язані з атомами силіцію, а кисень утворює містки

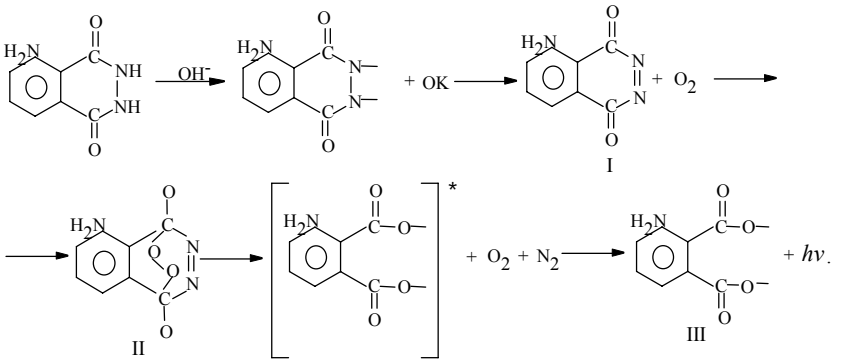




Це кристалічна речовина, оранжеве світіння якої виникає у сильнокислому середовищі під впливом сильних окиснювачів – $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ та ін.

Реакції хемілюмінесцентних перетворень “феноменів” остаточно не з’ясовані. Голубе світіння люмінолу ($\lambda_{макс}$=430–440 нм) виникає лише у лужному середовищі (pH >8) при окисненні його численними окиснювачами: розчиненим киснем, пероксидом водню та іншими пероксидами, фериціанідом, гіпохлоритом, вільними галогенами, комплексними хлоридами $SbCl_6^-$, $TlCl_4^-$, $AuCl_4^-$ і ін. За однією з імовірних гіпотез окиснення люмінолу супроводжується утворенням принаймні двох проміжних сполук – діазахінону (I) та трансанулярного пероксиду (II), внаслідок розпаду якого утворюється випромінювач – 3-амінофталат (III).

Проміжний продукт I вважають ключовим в хемілюмінесцентному (“світловому”) перетворенні люмінолу, бо його взаємодія з розчиненим киснем, його радикалами, пероксидом водню призводить до утворення випромінювача III. Діазахінон не



ідентифікований, а 3-амінофталат виділений з 81% виходом під час окиснення люмінолу розчиненим киснем у сильнолужному середовищі та присутності диметилсульфоксиду чи диметилформаміду. У відсутності кисню, його радикалів чи H_2O_2, сильних відновників у присутності розчиненого кисню. Проміжні продукти перетворення люцигеніну не ідентифіковані, а кінцевий продукт реакції N-метилакридон вважають випромінювачем.

Хемілюмінесценція за участю "феноменів" у практиці аналізу використовують у таких випадках:

1. У титриметрії для фіксування точки кінця титрування каламутних і кольорових розчинів. За аналогією з люмінесцентними індикаторами хемілюмінесцентні індикатори застосовують переважно в реакціях протолізу, окиснення–відновлення та комплексоутворення.

З індикатором люмінолом у суміші з гемоглобіном та H_2O_2 розчин кислоти титрують лугом до появи світіння.

Індикатором може бути і суміш люмінолу з $K_3Fe(CN)_6$ та H_2O_2. Початок світіння відповідає pH>8 і зникає у разі зворотного титрування лугу кислотою. Крім люмінолу, для протолітичного титрування застосовують люцигенін з H_2O_2 (pH початку світіння ~9). Лофін разом з H_2O_2 і $K_3Fe(CN)_6$ застосовують для протолітометричного титрування у спиртових розчинах. Застосування ХЛ індикаторів дає змогу контролювати кислотність молока, кормової

патоки, жирів і масел. Можливе титрування і слабких кислот лугом: фосфатної до HPO_4^{2-}, лимонної, винної, борної, ацетатної, щавелевої, аскорбінової. Слабкі кислоти визначають у червоному вині. Запропоновано чимало інших ХЛ індикаторів та їхніх комбінацій.

В окисно-відновному титруванні ефективним є визначення арсеніту, сульфіту, сульфіду, тіосульфату, тіоціанату, Sb(III) титруванням гіпохлоритом чи гіпобромітом в лужному середовищі в присутності люмінолу. Фероціанід, арсеніт, гіпохлорит, гіпоброміт можна титрувати в присутності люцигеніну; йодид, Ag(I), Fe(II), Sn(II), V(IV), Ti(III), $C_2O_4^{2-}$, AsO_2^-, H_2O_2 – перманганатом у присутності силоксену. Титрантом можуть бути $Ce(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$ в сильнокислому середовищі. З застосуванням комплексону III, що містить добавки H_2O_2, пропонують титрувати Cu(II) в аміачному середовищі з індикатором люмінолом до припинення світіння, або комплексон III розчином Cu(II) – до появи світіння. Зворотним титруванням надлишку комплексону III розчином Cu(II) в присутності люмінолу та H_2O_2 визначають вміст Pb(II) чи Hg(II). Подібно застосовують люцигенін.

2. Для виявлення і кількісного визначення компонентів ХЛ реакції – основного субстрату, окисників і відновників, металів-каталізаторів. У середині 30-х років XX ст. запропонували ефективний спосіб виявлення слідів крові за реакцією світіння люмінолу, який і досі застосовують у судово-медичній експертизі. Цю ж реакцію використовували для виявлення слідів H_2O_2, який утворюється як проміжний продукт при окисненні деяких органічних речовин. У крапельному варіанті за допомогою просоченого люмінолом паперу можна виявити 0,1 мкг H_2O_2, 0,5 мкг Cu(II), 2 мкг $K_3Fe(CN)_6$. Після екстракційного відокремлення $HSbCl_6$ дибутиловим ефіром запропонували реакцію виявлення Sb(V) у формі $SbCl_6^-$ за допомогою люмінолу та H_2O_2 в боратному буферному розчині. Межа виявлення 0,1 мкг Sb(V).

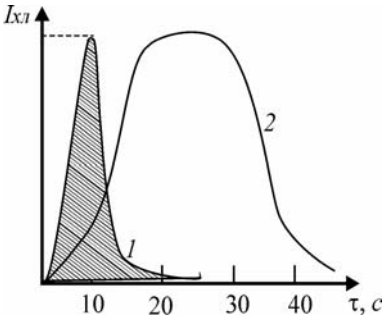


Рис. 2.11. Кінетика світіння:
1 – спалахоподібний характер;
2 – тривале світіння

В основу кількісного ХЛ аналізу покладено залежність параметра ХЛ від концентрації визначуваного компонента. В практиці аналізу вимірюють інтенсивність ХЛ ($I_{хл}$) або сумарне світіння за певний час τ ($S_τ$). Вибір параметра залежить передусім від характеру кінетики світіння (форми залежності $I_{хл}$ – час) (рис. 2.11). У випадку короткочасного (спалахоподібного) світіння доцільніше користуватися сумарним світінням (рис. 2.11. крива 1), яке визначається площею під кривою $I_{хл} – τ$ і реєструється суматором струму чи напруги або фіксується як заряд нагромаджувального конденсатора. Крім того, сумарне світіння можна зафіксувати також у вигляді почорніння фотошару, значення якого вимірюють мікрофотометром чи денситометром (фотографічний метод).

Для тривалого світіння використовують фотоелектричний метод і вимірюють значення максимальної інтенсивності ХЛ ($I_{макс}$) чи інтенсивності ХЛ в час після початку реакції ($I_τ$). Схема фотоелектричного пристрою для вимірювання $I_{хл}$ (величини фотоструму, суттєво підсиленого) зображена на рис. 2.12.

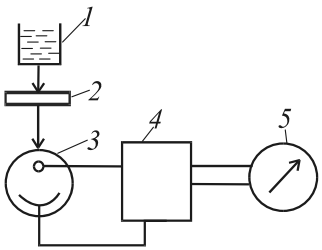


Рис. 2.12. Схема приладу для хемілюмінесцентного аналізу (вимірювання параметра ХЛ):
1 – кювета з хемілюмінесцентним розчином; *2* – світлофільтр;
3 – фотодетектор; *4* – підсилювач;
5 – реєстратор

На відміну від люмінесцентного аналізу хемілюмінесцентне визначення не потребує джерела збудження, тому апаратура методу простіша. У порівняно простому виконанні дає змогу вимірювати сигнал у широкому діапазоні – від слабких на рівні 10^5 фот·с$^{-1}$ до свічень, які можна спостерігати візуально.

Специфікою хемілюмінесцентного методу є те, що аналітичний сигнал ($I_{хл}$, S_τ) залежить не тільки від умов перебігу хімічної реакції, внаслідок якої утворюється продукт у електронно-збудженому стані, а й від характеру проміжних стадій, які ведуть "світлову" гілку реакцій, тому остаточне рівняння зв'язку $I_{хл}(S_\tau)=kC$, де С – концентрація визначуваного компонента, отримують після вибору оптимальних умов її перебігу, що забезпечують цю форму залежності: значення pH, концентрацій компонентів та інших учасників реакції, послідовності їх змішування і т.п. Градуювальну залежність отримують, здебільшого, безпосередньо перед чи в процесі визначення. Для знаходження концентрації користуються, залежно від мети та об'єкта аналізу, й іншими способами – порівняння сигналів, стандартних добавок.

Хемілюмінесцентний метод аналізу має високу чутливість за рахунок мінімізації фонового сигналу і можливості вимірювання малих сигналів. Нижня межа визначення сягає 10^{-7} мкг/мл за невеликого кінцевого об'єму 2–5 мл, тому забезпечення такої межі потребує використання високочистих реагентів, води, посуду та чистоти робочого місця. Метод характеризується задовільною точністю (5–10% відносних), експресністю, простотою виконання аналізу та можливістю автоматизації. Порівняно з іншими фізико-хімічними методами визначення цим методом можливе в широкому інтервалі концентрацій, який сягає в окремих випадках трьох порядків. Недоліком методу є його невелика селективність, яку можна поліпшити оптимізацією умов визначення, застосуванням маскуючих агентів або відокремленням заважаючих компонентів.

Нижче подаємо приклади типів реакцій, які використовують у ХЛ аналізі та окремих визначень.

Реакції прямого окиснення люмінолу в лужному середовищі використовують для визначення розчиненого кисню, H_2O_2, пероксикислот, $K_3Fe(CN)_6$, NaOCl, J_2, Sb(V), Tl(III), Au(III) і ін. Чутливість визначення $K_3Fe(CN)_6$, пероксикислот, Sb(V) підвищується в присутності H_2O_2, який збільшує квантовий вихід ХЛ.

Запропонований автоматичний спосіб визначення озону у повітрі за реакцією окиснення люмінолу.

Поширенішими є каталітичні ХЛ реакції. За світінням у реакціях люмінолу та люцигеніну запропоновано чутливі методи визначення Cu, Co, Fe – у вигляді $K_3Fe(CN)_6$, комплексів з саліцилальдегідетилендиаміном, гемін і геміглобін, фталоціанати та ін. Сполуки Ni(II) визначають за реакціями люмінолу з пероксикислотами чи перйодатом. Домішки Co на рівні 10^{-6}–10^{-7} % в цинку високої чистоти визначають після відокремлення і співосадження Co з 1-нітрозо-2-нафтолом. Екстракційне відокремлення Cu(II) за допомогою ДДТК з мінералізацією екстракту застосовують для хемілюмінесцентного її визначення в цинку та лузі високої чистоти.

Подібно до люмінесценції для ХЛ характерне явище гасіння світіння, природа якого може бути різною. Якщо інгібітор вступає в реакцію з одним з компонентів ХЛ реакції, то його зараховують до стехіометричних і ефект гасіння світіння використовують для кількісного визначення інгібітора. Так визначають V і Zr за гасінням світіння в реакції люмінолу з H_2O_2, каталізованої Cu(II), Co(II), геміном.

Інгібіторами ХЛ є й органічні речовини різних класів. За ефектом гасіння світіння в реакціях за участю люмінолу запропоновано методики визначення фенолу, гідрохінону, аніліну, пірокатехіну, похідних бензолу, які містять групи OH, NH_2, NO_2. Ефективним виявився ХЛ метод визначення інгібіторів вільнорадикальних реакцій окиснення вуглеводнів. За гасінням світіння при окисненні етилбензолу, ініційованого азобісізобутиронітрилом, визначають нафтоли, дифеніламін, нафтилфеніламіни.

Численна група органічних речовин активують пасивний у ХЛ реакціях люмінолу Mn(II), суттєво збільшуючи параметри ХЛ. Вирішальну роль в активуванні відіграють реакції комплексоутворення Mn(II) з органічними добавками, бо сприяють утриманню в розчині сполук з вищими ступенями окиснення мангану. До складу

комплексів, як вважають, входить пероксидна група (реакції люмінолу з H_2O_2), яка перетворює їх в джерело активних форм кисню – радикалів, які, або самі окиснюють люмінол, або беруть участь в утворенні випромінювача.

У реакції люмінолу з H_2O_2 сполуки Mn(II) активують 8-оксихінолін та його похідні, 1-нітрозо-2-нафтол, суміш останнього з етилендиаміном (подвійне активування) та ін. У реакції окиснення люмінолу пероксимоносульфатом Mn(II) активується триетанола-міном та його сумішшю з цитратною кислотою. Активування Mn(II) покладено в основу ХЛ визначення багатьох органічних речовин з межею виявлення 10^{-6}–10^{-10} М. Перевагою активування є вища селективність визначення порівняно з реакціями інгібування, а також широкий інтервал визначуваних концентрацій, що становить 3–4 порядки.

Похідні акридину як ХЛ субстрати збільшили галузь застосування ХЛ: в аналізі біологічних об'єктів і фармпрепаратів, в імунології, екологічному моніторингу. Солі 10-метилакридинію виявилися вигідними флуоресцентними мітками, а інші похідні – як засоби ХЛ детектування у високоефективній рідинній хроматографії при визначенні органічних токсикантів. Зроблено спроби використати похідні акридину у неперервному та проточно-інжекційному режимах ХЛ аналізу.

Запитання та задачі

1. Які особливості люмінесцентного випромінювання порівняно з іншими видами, наприклад, тепловим?
2. Назвати головні види джерел збудження люмінесценції. Які основні шляхи дезактивації збуджених молекул?
3. Чому спектр люмінесцентного випромінювання (його максимум) зміщений до довших хвиль порііняно зі спектром поглинання?
4. Подати зв'язок між енергетичним і квантовим виходом люмінесценції.

5. Пояснити, чому чутливість люмінесцентного визначення вища порівняно зі спектрофотометричним.
6. Охарактеризувати головні види фотолюмінесценції.
7. Назвати й описати енергетичні характеристики люмінесценції.
8. Правило і закон Стокса–Ломмеля, правило дзеркальної симетрії.
9. Які головні властивості молекули сприяють її здатності люмінесціювати?
10. Види гасіння та гасії люмінесценції.
11. Типи сполук, які використовують у люмінесцентному аналізі.
12. У чому полягає суть якісного та кількісного люмінесцентного аналізу? Особливості залежності $I_л$ – С.
13. Назвати головні реагенти для люмінесцентного визначення металів.
14. Типи люмінесцентних індикаторів у титриметрії.
15. Особливості люмінесцентного аналізу органічних речовин.
16. Явище хемілюмінесценції, його природа і типи реакцій, які супроводжуються світінням.
17. Феномени хемілюмінесценції.
18. Назвати механізми збудження хемілюмінесценції.
19. Що таке квантовий вихід хемілюмінесценції? Квантовий вихід люмінесценції і збуджуючої реакції, зв'язок між цими трьома величинами.
20. У чому виявляється специфіка хемілюмінесцентного аналізу ?
21. Способи реєстрації хемілюмінесцентного світіння.
22. Головні типи реакцій, які використовують у хемілюмінесцентних визначеннях.
23. Якісний і кількісний хемілюмінесцентний аналіз.
24. Чим пояснити високу чутливість хемілюмінесцентних визначень?
25. Титрують технічний розчин, що містить HCl, ледь голубого кольору. До 10,0 мл розчину проби додали вибраний ФЛ-індикатор і титрували у затемненій кімнаті з пристроєм для реєстрації ФЛ 0,1 М розчином NaOH

до появи голубого світіння. Який індикатор використали у цьому випадку? Чому саме його? Обчислити вміст HCl, мг, якщо на титрування проби витратили V мл розчину NaOH.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
V, мл	2,12	3,10	1,85	2,04

26. Для титрування каламутного розчину, що містить Cu(II, використали ХЛ-індикатор люмінол. До 20,0 мл розчину проби додали 5 мл 10 % NH_3, 1,0 мл 3% H_2O_2, 1,0 мл 10^{-3} М люмінолу і при перемішуванні у затемненій кімнаті титрували 0,01 М розчином ЕДТА до зникнення світіння. Обчислити вміст Cu, мг у 1,0 л досліджуваного розчину за даними титрування:

Варіант	1	2	3	4
V, мл ЕДТА	1,50	1,55	1,48	1,40

27. Уран визначають за жовто-зеленим світінням його уранілмета-фосфатного комплексу $[UO_2(PO_3)_3]^-$ при його збудженні світлом з λ~254 нм. До досліджуваного розчину з pH~5 у мірній колбі місткістю 25,0 мл додають 20 мл 0,1% триметафосфату натрію, розводять водою і старанно перемішують. У тих самих умовах готують серію стандартних розчинів з концентраціями 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 мкг урану в 1,0 мл. Виміряли інтенсивність ФЛ (відн. од.) при λ=560 нм розчинів і досліджуваних, отримали такі результати:

Варіант	1	2	3	4
$I_{ФЛ}$ (відн. од.)	6	22	31	17

Для стандартних розчинів відповідні значення $I_{ФЛ}$ такі:

C_U, мкг/мл	0,5	1,0	2,5	5,0
$I_{ФЛ}$ (відн. од.)	4	7,5	19	41

Обчислити вміст U, мкг у досліджуваних розчинах.

28. За глибокого охолодження (–196 ˚C) $SbBr_3$ здатен флуоресціювати з $\lambda_{макс}$=640 нм в розчині 8,6 М HBr. Межа виявлення Sb(III) становить 3 нг/мл. При визначенні Sb в PbO застосували спосіб добавок. До п’яти наважок PbO додають по 0,5 мл 8 М HBr, а до решти чотирьох ще V мл стандартного розчину Sb з T_{Sb}=1,0 мкг/мл. Вимірюють $I_{ФЛ}$ для цих

розчинів при температурі рідкого азоту. В цих же умовах вимірюють $I_{ФЛ}$ розчину HBr (холоста проба). Обчислити вміст Sb в PbO за даними таблиці, якщо наважка PbO становить 0,1 г, а $I_{фону}$=2 од.

Варіант(V, мл)	без добавки	0,1	0,2	0,3	0,4
$I_{ФЛ}$ (відн. од.)	8	10	15	19	25

29. Вміст Талію у йодиді цезію визначають за жовтим світінням кристалофрсфору CsJ·Tl, використовуючи спосіб добавок. Межа виявлення Tl становить $2\cdot10^{-6}$%, похибка ±20–30%. У п'ять фарфорових тиглів місткістю 3 мл вносять по 0,1 г CsJ. У другий і наступні тиглі додають V, мл стандартного розчину Tl з T_{Tl}=0,01 мкг/мл. Вміст тиглів висушують під інфрачервоною лампою. Після охолодження вимірюють $I_{ФЛ}$ при 570 нм. Розрахувати вміст Tl в CsJ за даними:

Варіант(V, мл)	без добавки	0,2	0,4	0,8	1,0
$I_{ФЛ}$ (відн. од.)	14	16	21	30	36

30. Іони S^{2-} гасять жовто-зелену флуоресценцію ($\lambda_{макс}$=530 нм) тетрамеркурацетатфлуоресцеїну (ТМАФ) внаслідок утворення HgS:

$$C_{20}H_8O_5(HgOOCH_3)_4 + 2S^{2-} \rightarrow HgS + 4CH_3COO^- + C_{20}H_8O_5.$$

Ефект гасіння ФЛ використаний для визначення S^{2-} в межах 0,001–0,020 мкг/мл. Дані для побудови градуйованого графіка:

C_S^{2-}, мкг/мл	0	0,004	0,008	0,012	0,016
$I_{ФЛ}$ (відн. од.)	73	58	41	25	10

31. До аліквотної частини досліджуваного розчину в 10,0 мл чи розчину для градуювання додають по 5 мл 1% розчину КОН, робочого розчину ТМАФ (вихідний: 0,02 г ТМАФ розчиняють в 100 мл 0,01 М КОН, робочий отримують розбавленням вихідного в 1000 разів 0,01 М розчином КОН), розбавляють 1% розчином КОН до риски, перемішують і вимірюють $I_{ФЛ}$ тричі, беруть середні значення і знаходять C_S^{2-} за рівнянням градуйованого графіка. Розрахувати C_S^{2-} у 1,0 л досліджуваного розчину за даними:

Варіант	1	2	3	4
$I_{ФЛ}$	60	15	28	50

Об'єм флуоресціюючого розчину – 25,0 мл.

32. Для визначення Cu у природній воді застосували ХЛ реакцію окиснення люмінолу пероксимоносульфатною кислотою в 0,2 М NaOH. Вимірювали $I_{макс}$ для серії стандартних розчинів 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мкг/дм^3, які відповідно становили 8; 17; 26; 30; 41 відносних одиниць. Аналіз підготовлених проб води, виконаний в аналогічних умовах, дав такі результати:

Варіант	1	2	3	4
$\mathbf{I_{макс}}$	3	6	4	2

Обчислити концентрацію міді у природній воді, користуючись даними, розрахованого градуйованого графіка. Для аналізу брали 1,0 мл води, кінцевий об'єм люмінесціюючого розчину – 5,0 мл.

33. Манган у природній воді визначали ХЛ методом за реакцією окиснення люмінолу пероксидом водню при pH 10,2 в присутності активаторів о-фенантроліну і цитрату. Аналіз виконували способом добавок. Підготовлену пробу води об'ємом 10 мл помістили у мірну колбу місткістю 25,0 мл і розбавили водою до риски. З отриманого розчину взяли 1,0 мл і виконали ХЛ реакцію, отримавши сигнал $I_{макс}$=12 одиниць. До тої ж проби води додали 0,2; 0,5; 0,75; 1,0 мл стандартного розчину Mn T_{Mn}=10 мкг/мл і отримали значення $I_{макс}$:

Варіант	1	2	3	4
$\mathbf{I_{макс}}$	18	28	35	43

Обчислити концентрацію Mn у воді, мг/дм^3.

3. КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Кінетичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні швидкості хімічної реакції та її залежності від концентрації реагуючих речовин, а у випадку каталітичної реакції – ще й від концентрації каталізатора. Для реакції за участю каталізатора

$$nA + mB \xrightarrow{\text{кат}} cX + pY$$

швидкість реакції $$V_{\text{кат}} = \frac{dx}{dt} = kC_A^n C_B^m C_{\text{кат}}, \qquad (3.1)$$

де k – константа швидкості каталітичної реакції; C_A, C_B, $C_{\text{кат}}$ – концентрації компонентів А, В та каталізатора відповідно.

Крім каталітичної реакції, відбувається фонова (некаталітична) реакція за участю А і В, швидкість якої ($V_ф$)

$$V_ф = k_0 C_A C_B, \qquad (3.2)$$

де k_0 – константа швидкості фонової (некаталітичної) реакції.

Фактично вимірюють загальну швидкість ($V_{заг}$), роблять поправку на $V_ф$ і знаходять $V_{кат}$ (якщо визначають каталізатор).

$$V_{заг} = V_{кат} + V_ф. \qquad (3.3)$$

Кінетичні методи доповнюють чисельні фізико-хімічні і фізичні методи, беручи за основу кінетичну характеристику реакцій. Отже, аналітичним сигналом у кінетичних методах є швидкість реакцій чи пропорційна їй характеристика – оптична, електрохімічна, радіохімічна і т.п. Для кінетичного визначення вибирають індикаторну реакцію. Компонент реакції, за зміною концентрації якого вимірюють швидкість цієї реакції, називається ***індикаторною речовиною***.

До індикаторної реакції ставлять такі вимоги:

– швидкість реакції повинна бути в певних межах: оптимальний час спостереження за реакцією 5–15 хв;

– за час спостереження концентрація визначуваного компонента не повинна змінюватися; якщо визначають не каталізатор, а один з компонентів А чи В, то його концентрація не повинна змінитися більше, як на 5%;

– бажаною є проста (лінійна) форма залежності $V=f(C_{кат})$;

– залежність швидкості реакції від pH, концентрації компонентів повинна бути простою з екстремумом;

– спосіб вимірювання швидкості повинен бути простим і надійним.

Прикладом індикаторної реакції може бути реакція

$$H_2O_2 + 2J + 2H^+ \rightarrow J_2 + 2H_2O,$$

яка є повільною, але швидкість її зростає в присутності малих концентрацій каталізаторів Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV), W(VI), тобто ця реакція може бути індикаторною для визначення кожного з цих елементів. Індикаторною речовиною є йод, за накопиченням якого в розчині зручно стежити спектрофотометричним методом (за поглинанням J_3^- чи йодкрохмального комплексу).

Сьогодні використовують швидкі реакції (час напівперетворення індикаторної речовини <10с), але для цього потрібні спеціальні методики й апаратура.

3.1. Типи реакцій, які використовують у кінетичних методах аналізу. Вплив різних факторів на швидкість реакції

У кінетичних методах аналізу використовують переважно каталітичні реакції і значно рідше – некаталітичні. З каталітичних реакцій варто виділити такі основні типи:

а) редокс-реакції за участю окисників – пероксиду водню та інших пероксидів, молекулярного кисню, галогенат-іонів,

JO_4^-, BrO_3^-, ClO_3^-, іонів перехідних металів Fe(III), Ce(IV), Ag(II) та ін;

б) реакції лігандного обміну (заміщення у внутрішній сфері фероціаніду іона CN^- на H_2O, о-фенантролін та інші під впливом іонів Hg^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+});

в) реакції перетворення органічних сполук (гідроліз етилового естеру цистеїну в лужному середовищі в присутності іонів Pb^{2+}, Cd^{2+}, як каталізаторів та ін.);

г) реакції декарбоксилювання карбонових кислот, наприклад, щавелевооцтової кислоти під впливом іонів Zn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+};

ґ) реакції за участю ферментів – біохімічних білкових каталізаторів;

д) полярографічні каталітичні струми – відновлення H_3O^+, H_2O_2 на р.к.к. під впливом Fe(III), Mo(VI), W(VI), Pt(IV), Re(VII).

З некаталітичних реакцій можна назвати реакції осадження $BaSO_4$, $Co[Hg(SCN)_4]$, розкладання $Na_2S_2O_3$ у кислому середовищі.

На швидкість індикаторної реакції виявляють вплив багато факторів: концентрації реагуючих речовин (згідно з законом діючих мас, ЗДМ), а для каталітичної реакції – концентрація каталізатора чи інгібітора, активатори каталізатора, іонна сила розчину, природа розчинника, температура та ін.

Згідно з законом діючих мас швидкість реакції залежить від концентрації реагуючих речовин і визначається зміною концентрації цих речовин чи продуктів реакції за одиницю часу.

Для реакції A + B → X + Y швидкість

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt};$$

$$\frac{dx}{dt} = kC_A^a C_B^b, \qquad (3.4)$$

а для каталітичної реакції $$\frac{dx}{dt} = kC_A^a C_B^b C_{кат}, \qquad (3.5)$$

де k – константа швидкості, $\mathbf{C_A}$, $\mathbf{C_B}$ – вихідні концентрації компонентів А і В, a, b – показники ступеня в рівнянні швидкості.

Фізичний зміст константи – це швидкість реакції в цих умовах, коли $C_A=C_B=1$.

Рівняння (3.4) називається кінетичним, а показники a, b і концентрації компонентів у ньому можуть бути і відмінними від одиниці, а також дробовими числами. Показник ступеня означає кінетичний порядок реакції за цим компонентом, сума показників (a+b) – загальний порядок реакції.

Для реакції

$$2Fe^{3+} + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

кінетичне рівняння має вигляд

$$\frac{d[S_4O_6^{2-}]}{dt} = k[Fe^{3+}]^{3/2}[S_2O_3^{2-}]^{1/2},$$

тобто кінетичні порядки реакцій по Fe^{3+}та $S_2O_3^{2-}$ відрізняються від показників у константі рівноваги цієї реакції.

Від кінетичного порядку треба відрізняти молекулярність реакції, яка характеризується кількістю молекул, які беруть участь у кожному елементарному акті. Згідно з ЗДМ кінетичне рівняння для мономолекулярної реакції має вигляд

$$\frac{dx}{dt} = kC_A, \qquad (3.6)$$

для бімолекулярної $$\frac{dx}{dt} = kC_A C_B. \qquad (3.7)$$

Для реакції гідролізу тростинного цукру

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

кінетичне рівняння має вигляд

$$V = \frac{dC_{\text{цукру}}}{dt} = kC_{\text{цукру}}C^0_{H_2O} = k'C_{\text{цукру}},$$

тобто реакція є бімолекулярною, нульового порядку за водою і першого – за цукром, тобто від концентрації води, яка є в надлишку, швидкість реакції не залежить. Молекулярність реакції відображає її механізм. Молекулярність визначити не завжди можна, а вивести кінетичне рівняння у більшості випадків вдається.

На швидкість реакції впливає присутність каталізатора та інгібітора. Каталізатор прискорює усталення рівноваги

$$A + B \xrightarrow{\text{кат}} X + Y,$$

але не зміщує її, тобто прискорює пряму і зворотну реакцію; він може змінювати шлях перебігу і механізм реакції. Механізм участі каталізатора може бути різноманітним. Дуже часто каталітичні властивості виявляють окремі форми існування металу-каталізатора. Наприклад, в реакції окиснення пірокатехінового фіолетового пероксидисульфатом каталітично активною формою заліза (III) є гідроксоформа $Fe(OH)_2^+$, що домінує в межах pH 3,5 – 3,8.

Каталізатор може виявляти свої властивості через взаємодію з компонентом реакції, перетворюючись в реакційноздатну сполуку. Наприклад, є в реакціях окиснення органічних речовин пероксидисульфатом та перйодатом у присутності Ag(I). Він перетворюється в Ag(II), який є сильним окиснювачем і регенерується органічним відновником до Ag(I). Тут каталізатор Ag(I) працює за циклічним механізмом.

Каталізатор К може утворювати сполуку з компонентом реакції А чи В, яка реагує з іншим компонентом і дає продукт Х, регенеруючи каталізатор

$$К + А \rightarrow КА$$

$$КА + В \rightarrow Х + Y + К.$$

Так пояснюють каталітичну дію сполук Mo(VI), W(VI), Zr(IV) та інших в реакції окиснення йодиду пероксидом водню

$$К + H_2O_2 \rightarrow КH_2O_2$$

$$КH_2O_2 + 2J^- + 2H^+ \rightarrow К + J_2 + 2H_2O.$$

Остання реакція має декілька стадій.

Циклічний характер дії каталізатора можна оцінити кількістю циклів каталізатора (**$N_к$**) в реакції за одиницю часу, яке обчислюють за рівнянням

$$N_к = \frac{\Delta X}{\Delta t C_к}, \qquad (3.8)$$

де ΔX – зміна концентрації індикаторної речовини (моль/л) за час Δt, $C_к$ – вихідна концентрація каталізатора, моль/л. Величина $N_к$ характеризує ефективність дії каталізатора в цій реакції і може набувати значення від 1 до 10^n, де n = 1,2, …8.

З іншого боку, ефективність каталізатора може визначатися співвідношенням констант швидкості каталітичної і некаталітичної реакцій. Різниця між швидкостями цих реакцій зумовлена нижчим значенням енергії активації для каталітичної реакції. Наприклад, для реакції сульфанілової кислоти з $K_2S_2O_8$ в присутності Ag^+ енергія активації $E_{акт.}$=30,6 кДж/моль стосовно 45,0 кДж/моль у відсутності Ag^+.

Активності каталізатора сприяє наявність активатора, який утворює активний проміжний комплекс з каталізатором

$$К + А \rightarrow КА^*$$

$$КА^* + В \rightarrow К + Y.$$

Відомо багато реакцій за участю Mn(II) та амінів-активаторів, які підвищують каталітичну активність Mn(II), який практично її

не виявляє в реакціях окиснення органічних субстратів пероксидисульфатом, пероксикислотами та перйодатом.

Крім іонів перехідних металів та їхніх сполук, дуже ефективними каталізаторами біохімічних процесів є ферменти або ензими. Це білкоподібні речовини з певними функціональними групами, які забезпечують їхню специфічну дію. Селективність дії ферментів – найголовніша риса ферментів. Реакція взаємодії субстрату S з ферментом E

$$S + E \underset{к_{-1}}{\overset{к_1}{\rightarrow}} [SE] \underset{к_{-2}}{\overset{к_2}{\rightarrow}} C + E,$$

де C – продукт ферментативної реакції.

Механізм дії фермента зумовлений сорбцією субстрату на ферменті з наступним утворенням активного комплексу. Взаємодія між ферментом і субстратом має поліфункціональний характер, бо молекула ферменту може впливати одночасно різними групами на субстракт, що збільшує каталітичну активність ферменту. Ферменти застосовують для визначення багатьох органічних речовин і неорганічних іонів, які інгібують ферментативну реакцію. Наприклад, глюкозу визначають за реакцією її окиснення молекулярним киснем у присутності фермента глюкозоксидази

$$\underset{\text{α-D-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Глюкозоксидаза}} \underset{\text{D-глюконова кислота}}{C_6H_{12}O_7} + H_2O_2$$

Індикаторною речовиною є H_2O_2 або O_2, якщо розчин ізольований від атмосфери. Його визначають полярографічним методом. При малих концентраціях глюкози можна використати реакцію

$$H_2O_2 + 3J^- + 2H^+ \rightarrow J_3^- + 2H_2O$$

у присутності молібдату та реєстрацією поглинання іона J_3^- при λ=360 нм, вимірюючи час, потрібний для досягнення певного значення оптичної густини ΔA (спосіб фіксованого часу) за

початковий період перебігу реакції. Вихідна концентрація глюкози обернено пропорційна цьому часу Δt

$$\frac{\Delta A}{\Delta t} = kC_{\text{глюкози}}.$$

Подібно можна визначити й інші субстрати – спирти, тіоетери, амінокислоти, сечовину. Сечовина гідролізує під впливом фермента уреази:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O + H^+ \xrightarrow{\text{Уреаза}} HCO_3^- + 2\,NH_4^+.$$

Швидкість реакції вимірюють за накопиченням іона NH_4^+, концентрацію якого визначають іонометричним методом.

Ферментативні реакції застосовують також і для визначення самих ферментів, іонів металів – інгібіторів. Фермент, на жаль, може втрачати каталітичну активність з часом зберігання, для запобігання якої застосовують іммобілізацію (підвищення стабільності). Іммобілізація може бути фізичною (закріплення на поверхні) чи хімічною (взаємодія між ферментом і носієм з утворенням ковалентних зв'язків).

Каталітичні ферментативні методи активно використовують в аналізі біологічних об'єктів (тканин, сироватки крові), фармпрепаратів, харчових продуктів; крім того, їх застосовують в аналізі об'єктів довкілля – вод, ґрунтів, рослин. Наприклад, редокс-реакція етанолу з нікотинамідаденіндинуклеотидом каталізується алкогольоксидазою і дає змогу визначати до 10^{-5} М етанолу. Ця сама реакція каталізується алкогольдегідрогеназою, а інгібітором є Ag(I), що дає змогу визначати його з $C_н=10^{-11}$ М. Гідроліз n-нітрофенілфосфату в кислому середовищі інгібується F^--іонами, $C_н=3\cdot10^{-10}$ М.

Солевий ефект помітно впливає на швидкість реакції. Залежність константи швидкості від іонної сили розчину μ має вигляд

$$\lg k = \lg k_0 + aZ_A Z_B \sqrt{\mu}\,, \qquad (3.9)$$

де *a* – стала величина, яка охоплює діелектричну проникність та температури; k_0 – константа швидкості при $\mu=0$; Z_A, Z_B – заряди реагуючих частинок. Швидкість реакції зменшується зі збільшенням μ, якщо частинки A і B мають різні заряди, і навпаки.

Розчинник впливає на швидкість реакції через діелектричну проникність D. Якщо заряди частинок A і B різні, то швидкість реакції зменшується зі збільшенням D. Тому в середовищі тих органічних розчинників, які мають $D < D_{H_2O}$, швидкість реакції зростає. З огляду на це, перспективним напрямом підвищення чутливості реакції в кінетичних методах аналізу є заміна водного середовища на водно-органічне чи органічне.

Вплив температури на константу швидкості реакції випливає з рівняння Арреніуса

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \qquad (3.10)$$

де E – енергія активації реакції; R – газова стала.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції коливається в межах 5–10%, тобто кінетичні визначення вимагають термостатування досліджуваних розчинів.

3.2. Варіанти кінетичних методів аналізу

Повернемось до основного кінетичного рівняння для каталітичної реакції і запишемо його у вигляді

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A - C_X)\Pi_C \cdot C_{кат}\,, \qquad (3.11)$$

де $(C_A - C_X)$ – поточна концентрація вихідної речовини A, яку вибрали індикаторною; Π_C – функція концентрації інших компонентів реакції; $C_{кат}$ – вихідна концентрація каталізатора; k – константа швидкості каталітичної реакції.

Якщо індикаторна речовина є в надлишку і зміною концентрації її в початковий період реакції можна знехтувати, або якщо є змога чутливим методом визначити продукт реакції **X** за цей період, то, оскільки $\mathbf{C_X}$ за цей період дуже мале стосовно $\mathbf{C_A}$, рівняння (3.11) набуде вигляду

$$\frac{dx}{dt} = kC_A\Pi_C \cdot C_K . \qquad (3.12)$$

Величина добутку $k\Pi_C$ за умов експерименту є величиною сталою, тоді

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_A \cdot C_K .$$

Після інтегрування цього рівняння матимемо просту залежність за умови використання початкового періоду реакції

$$x = k' \cdot C_A \cdot C_K \cdot t. \qquad (3.13)$$

Якщо є і некаталітична реакція, то

$$x = k'C_AC_Kt + k_0C_At. \qquad (3.14)$$

Якщо $\mathbf{C_K}$ визначають за таким рівнянням, то відповідні варіанти кінетичних методів називають **диференційними**.

Прикладом, що ілюструє диференційний варіант, може бути каталітична реакція окиснення йодиду в кислому середовищі, який беруть у надлишку і зміною його концентрації в початковий період можна знехтувати. Водночас за цей період легко простежувати накопичення J_3^- за допомогою йодкрохмальної реакції.

Диференційний варіант кінетичних методів доцільно застосовувати для досить повільних реакцій. Для швидких реакцій потрібні спеціальні прийоми змішування реагентів, які сприяють перебігу швидкої реакції між вихідними речовинами. Одним з таких методів, в якому застосовують одночасно подачу вихідних компонентів у камеру змішування, є метод зупинення струменя, за яким можливе вимірювання швидкостей реакцій з періодом напівперетворення до декількох мілісекунд.

Якщо концентрація індикаторної речовини (чи іншого компонента реакції) за час спостереження змінюється (понад 10%), то зв'язок концентрації індикаторної речовини чи продукта реакції з часом її перебігу ускладнюється і тоді, інтегруючи рівняння (3.14), матимемо

$$\lg\frac{C_A}{C_A - C_X} = \eta \cdot C_{кат} t\,, \text{ де } \eta = \frac{k}{2{,}3}\,. \qquad (3.15)$$

Якщо відбувається і некаталітична реакція, то загальне рівняння набуде вигляду

$$\lg\frac{C_A}{C_A - C_X} = \eta \cdot C_{кат} t + \eta_0 t\,. \qquad (3.16)$$

Варіанти методів кінетичного визначення, які ґрунтуються на цьому рівнянні, називаються **інтегральними.**

Якщо множник $\mathbf{(C_A - C_X)}$ в рівнянні (3,16) є в другому ступені, то останнє рівняння набуде вигляду

$$\frac{1}{C_A - C_X} - \frac{1}{C_A} = \eta \cdot C_{кат} t + \eta_0 t\,. \qquad (3.17)$$

У випадку інтегрального варіанта можна змінювати форму побудови кінетичних кривих задля отримання лінійної залежності C_A – t, будуючи їх у напівлогарифмічних, обернених чи інших координатах залежно від типу індикаторної реакції. З цієї ж причини використовують диференційний чи інтегральний варіанти кінетичних методів.

3.3. Методи вимірювання швидкості реакції та способи визначення концентрації речовини

Для вимірювання швидкості індикаторної реакції використовують хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. Хімічними мето-

дами вимірюють швидкість повільних реакцій, а у випадку швидких їх зупиняють одним з наведених нижче способів:

- зміною pH розчину;
- введенням речовини, яка зв'язує один з компонентів реакції;
- введенням інгібітора, який швидко зв'язує каталізатор в неактивну сполуку;
- різким охолодженням реакційної суміші й іншими способами.

Хімічні методи мають ту перевагу, що дають змогу вимірювати абсолютні концентрації реагуючих речовин чи продуктів реакції. Недоліки хімічних методів – тривалість визначення і труднощі у безперервному вимірюванні концентрації індикаторної речовини.

З фізико-хімічних методів найпоширенішим став фотометричний метод; як і інші фізико-хімічні методи – люмінесцентний, потенціометричний, полярографічний – він дає змогу вимірювати аналітичний сигнал безпосередньо в розчині без зміщення рівноваги в системі. Якщо врахувати, що часто можна вести автоматичну його реєстрацію, то це ще й прискорює аналіз.

Фотометричний метод найпростіший у кінетичному аналізі, тому що не вимагає складної апаратури, охоплює реакції різного типу. Швидкість реакції пропорційна зміні оптичної густини **ΔA** розчину індикаторної речовини, а між оптичною густиною **A** і концентрацією **C,** М є проста залежність, яка визначається основним законом світлопоглинання

$$A = \varepsilon l C,$$

де **ε** – молярний коефіцієнт поглинання; ***l*** – товщина поглинаючого шару. Величину оптичної густини вимірюють фотоколориметром зі світлофільтрами і рідше – спектрофотометром.

З електрохімічних методів високу точність вимірювання швидкості реакції має кулонометрія. В каталітичній реакції обміну ліганда

$$Fe(CN)_6^{4-} + 3\ \text{o-phen} \xrightarrow{Hg(II)} Fe(\text{o-phen})_3^{2+} + 6CN^-$$

ціанід визначають кулонометрично електрогенерованим йодом $CN^- + J_2 \rightarrow JCN + J^-$ і визначають Hg(II) в концентрації ≥10 нг/мл.

З потенціометричних методів варто виділити іонометрію. Наприклад, за допомогою йодид-селективного електрода контролюють концентрацію J^- в реакції з H_2O_2 для визначення каталізаторів – оксидази чи MoO_4^{2-}.

Для знаходження концентрації визначуваної речовини за даними кінетичних вимірювань використовують декілька способів, але головними є три: спосіб тангенсів, фіксованого часу і фіксованої концентрації. Всі ці способи вимагають побудови кінетичних кривих у координатах "концентрація індикаторної речовини – час" і відповідних їм градуйованих графіків. Якщо використовують диференційний варіант кінетичних методів, то спосіб тангенсів передбачає побудову кінетичних кривих для 3–4 відомих концентрацій визначуваної речовини, тангенс кута нахилу яких tgα характеризує швидкість індикаторної реакції. Далі будують градуйований графік у координатах tgα – концентрація визначуваної речовини С (рис. 3.1).

Замість концентрації визначуваної речовини на осі ординат відкладають будь-яку пропорційну їй величину – оптичну густину, потенціал індикаторного електрода, силу дифузійного струму і т.д. (рис. 3.1, *а*).

За способом фіксованого часу визначають концентрацію індикаторної речовини **X** (чи пропорційної їй величини) для 3–4 відомих концентрацій визначуваної, фіксуючи певний час перебігу реакції $t_{фікс}$. Далі будують градуйований графік в координатах X–C (рис. 3.1, *б*). У разі потреби реакцію зупиняють одним з наведених способів і вимірюють X.

За третім способом отримують фіксовану концентрацію індикаторної речовини ($X_{фікс}$), вимірюючи час її досягнення для різних концентрацій визначуваної речовини. Градуйований графік

будують у координатах: зворотна величина часу досягнення фіксованої концентрації (1/t) – концентрація визначуваної речовини С.

З трьох наведених способів найчастіше застосовують спосіб тангенсів як найточніший, або використовують значну кількість експериментальних даних. Крім того, спосіб тангенсів можна застосовувати і для реакцій з індукційним періодом. Недолік способу – більша витрата часу. Інші способи експресніші, але менш точні.

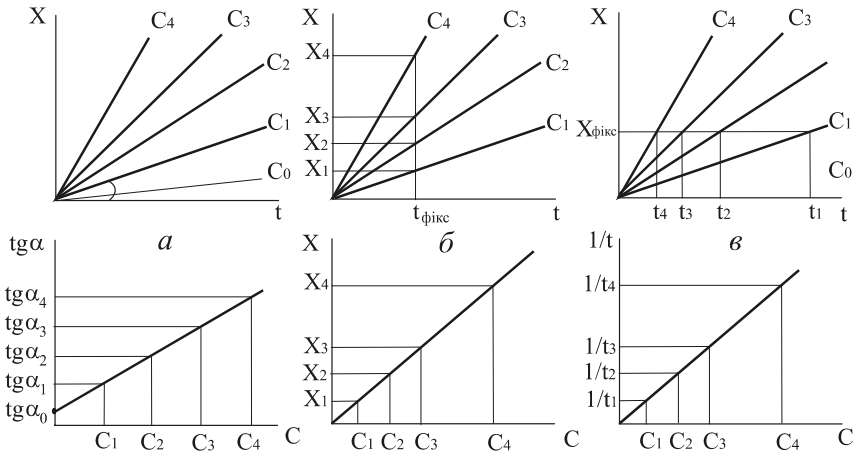


Рис. 3.1. Способи визначення концентрації за даними кінетичних вимірювань: *а* – тангенсів; *б* – фіксованого часу; *в* – фіксованої концентрації

У випадку аналізу складних об’єктів, коли передбачають вплив значної кількості факторів на швидкість реакції, то застосовують спосіб стандартних добавок. Експериментально за будь-яким вище наведеним способом знаходження концентрації знаходять швидкість реакції для досліджуваного розчину та такого самого розчину, але з відомою добавкою визначуваного компонента. Якщо швидкість некаталітичної реакції незначна порівняно з каталітичною, то розрахунок концентрації каталізатора проводять

аналогічно, до інших методів, порівнюючи швидкості реакцій без добавки та з добавкою. Для методу тангенсів матимемо

$$C_x = \frac{tg\alpha_x \cdot C_a}{tg\alpha_{x-a} - tg\alpha_x}, \qquad (3.18)$$

де $tg\alpha_x$ і $tg\alpha_{x+a}$ – швидкості реакції для розчину без добавки та з добавкою відповідно; C_a – концентрація розчину від добавки.

Можна використати і графічний варіант способу добавок. Якщо помітною є швидкість некаталітичної реакції, то її треба врахувати, як це прийнято в інших варіантах кінетичних методів. Для забезпечення належної точності визначення використовують не одну, а декілька різних за величиною добавок. Спосіб добавок вочевидь вимагає лінійної залежності швидкості реакції від концентрації визначуваної речовини.

Для багатьох каталітичних і некаталітичних реакцій характерний індукційний період $t_{інд}$ – час від початку реакції, за якого немає видимих змін у системі (поява чи зміна забарвлення, поява осаду і т.д.). У більшості випадків реакції з індукційним періодом є складними з декількома проміжними стадіями. Для них характерна перша повільна стадія формування процесу, яка може стосуватися каталізатора, продукта реакції (аутокаталіз), зародження центрів кристалізації в реакціях осадження. Тривалість індукційного періоду залежить від часу такого формування і здебільшого є оберненопропорційною до концентрації учасників реакції чи каталізатора, тому в багатьох випадках обмежуються графічною залежністю $1/t_{інд} – C$, за якою знаходять концентрацію визначуваної речовини. Одним з нечисленних прикладів реакції такого типу може бути реакція індукованого осадження $Co[Hg(SCN)_4]$, зумовленого невеликими концентраціями іонів Zn^{2+}. Утворення аналогічної сполуки цинку прискорює появу синього осаду тетрароданомеркуріату кобальту. Час появи цього осаду після

додавання розчину цинку оберненопропорційний до його концентрації. Мінімально визначувана концентрація цинку 1 мкг/мл.

Некаталітичні реакції з вимірюваною швидкістю застосовують для визначення порівняно великих концентрацій органічних і неорганічних речовин та близьких за хімічними властивостями компонентів у сумішах. Найліпші результати можна отримати в аналізі сумішей органічних речовин – вуглеводів, амінів, спиртів, а також сумішей іонів лужноземельних і рідкісноземельних металів. Прикладами визначення індивідуальних речовин з використанням некаталітичних реакцій є визначення іона SiO_3^{2-} – за реакцією відновлення гідросульфітом; іона $S_2O_3^{2-}$ в реакції розкладання його кислотою; іонів SO_3^{2-} та JO_3^- – за реакцією між ними в кислому середовищі. Концентрацію компонентів у другому і третьому випадках знаходять за тривалістю індукційного періоду.

3.4. Чутливість кінетичних методів аналізу

Кінетичні методи аналізу належать до найчутливіших методів. Це передусім стосується каталітичних реакцій, в яких ефективність каталізатора може бути великою у перетворенні індикаторної речовини (кількість циклів каталізатора може досягати значень 10^6–10^8 за одиницю часу). З кінетичного рівняння каталітичної реакції (3.3) для початкової швидкості маємо

$$V = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \eta \Pi_C C_{кат} + \eta_0 \Pi_C ,$$

де η, η_0 – константи швидкості каталітичної та некаталітичної реакції відповідно; Π_C – добуток концентрацій чи інша функція учасників реакції, крім каталізатора; $C_{кат}$ – концентрація каталізатора.

Чутливість визначення каталізатора визначатимемо:

– способом вимірювання швидкості реакції (швидкості нагромадження продукту реакції $\Delta X/\Delta t$);

– ефективністю каталізатора (кількістю циклів $\mathbf{N_к}$), яку можна оцінити за рівнянням

$$N_к = \frac{\Delta X}{\Delta t \cdot C_{кат}} = \eta \Pi_C ;$$

– вкладом некаталітичної реакції в загальну швидкість.

Якщо некаталітична реакція несуттєва, то одержимо

$$C_{кат,мін} = \frac{\Delta X_{мін}}{\Delta t_{макс} \cdot N_{к,макс} \cdot \Pi_{C,макс}} = \frac{10^{-7}}{10 \cdot 10^8},$$

де 10^{-7} М – мінімальна визначувана концентрація індикаторної речовини; Δt – 10 хв, $N_к$ – $10^8 \cdot хв^{-1}$, Π_C =1.

Ця величина практично недосяжна, бо $V_{некат} \neq 0$ внаслідок забруднення реактивів, посуду й інших причин. Тому для підвищення чутливості першочерговим завданням є зниження величини некаталітичної реакції, оптимізація умов перебігу реакції та підвищення ефективності каталізатора. Як вже зазначалось, одним з шляхів такого підвищення є введення в розчин активаторів каталізатора.

Головний недолік кінетичних методів – низька селективність визначення. Підвищення селективності пов'язане з властивістю системи субстрат – каталізатор. Найсуттєвішими факторами, які визначають її специфіку, є концентрація реагентів, pH і температура. Тут важливими є будова реагентів, координаційна сфера каталізатора, наявність комплексантів. Кислотність середовища визначає стан іонів каталізатора в розчині, комплексоутворення його з субстратом, окиснювачем. Крім того, pH розчину впливає на механізм перебігу реакцій (молекулярний чи радикальний). Температура впливає по-різному на швидкість окремих стадій і реакції в цілому.

Велике значення має координаційне оточення каталізатора, зокрема, природа аніона. Наприклад, Ir і Rh визначають за хемілюмінесцентною реакцією окиснення люмінолу перйодатом.

Визначення Rh можливе тільки в середовищі сульфату, бо хлорид рутенію легко гідролізує і втрачає каталітичну активність.

Можлива модифікація субстрату – введенням в молекулу замісників, що впливає на комплексоутворюючу здатність субстрату та редокс-потенціал пари каталізатора. Для визначення Cu(II), наприклад, селективність забезпечує застосування поліфенолу, де замісники є в n-положенні, тоді як визначення Co(II), Ni(II) вимагає о-дифенолу. Селективність визначення можна підвищити підбором субстрату, що змінює редокс-потенціал системи каталізатора. Для аналізу суміші Fe(III) + Mn(II) з трьох субстратів n-фенетидину, о-толуїдину та метилоранжу (окиснювач H_2O_2) вибирають такі, що окиснюються лише залізом(III) при надлишку Mn(II). Це метилоранж, з яким визначають Fe(III) в присутності 100-кратного надлишку Mn(II).

Селективності визначення сприяють маскування заважаючих компонентів та активування каталізатора. Маскуючими агентами є ЕДТА, сульфосаліцилова кислота, триетаноламін, 2-нітрозо-1-нафтол та ін. Активатор може бути одночасно і маскуючим агентом. Зрештою, можлива комбінація наведених факторів та з методами розділення – хроматографією, екстракцією і т.п.

Крім того, кінетичні методи характеризуються невисокою відтворюваністю та досить великою похибкою визначення.

Тенденціями в розвитку кінетичних методів є пошук засобів підвищення чутливості та селективності. Передбачається вивчення механізму процесу, що може обмежити дію численних факторів на швидкість реакції. Застосування активування та вивчення механізму дії активаторів сприяє зменшенню нижньої межі визначення. Перспективною виявилася комбінація методів розділення, зокрема екстракції, з наступним кінетичним визначенням речовини в екстракті. Надто мало досліджень у галузі каталітометрії в органічній фазі. Надалі передбачаємо вивчення і застосування каталітичних реакцій у гетерогенних системах, фотоактивування (біохімія) ферментативних реакцій, визначення малих концентра-

цій органічних речовин. Ширшого застосування набувають інші чутливі методи спостереження за реакцією – флуориметрія, хемілюмінесценція. Важливе місце у розвитку кінетичних методів займають автоматизація процесу аналізу та його комп'ютеризація.

Запитання та задачі

1. Принцип кінетичних методів аналізу. Рівняння зв'язку. Чому ці методи називають каталіметричними?
2. Типи індикаторних реакцій та вимоги до них у кінетичних методах аналізу.
3. Назвати головні фактори, які впливають на швидкість індикаторної реакції. Способи мінімізації їхнього впливу.
4. Дати коротку характеристику диференційного та інтегрального варіантів кінетичних методів і назвати умови їхнього застосування.
5. Головні типи механізмів дії каталізатора в редокс-реакціях. Навести приклади.
6. Методи вимірювання швидкості реакції.
7. Охарактеризувати способи знаходження концентрації в кінетичних методах аналізу: спосіб тангенсів, фіксованої концентрації, фіксованого часу, добавок, тривалості індукційного періоду та титриметрії.
8. Місце некаталітичних реакцій у кінетичних методах аналізу. Які речовини визначають за допомогою цих реакцій? Навести приклади.
9. Назвати індикаторні реакції, способи вимірювання їхньої швидкості та знаходження концентрації при визначенні Mo(VI), W(VI), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ag(I), Hg(II), SO_4^{2-}, J^-.
10. Особливості та можливості ферментативних реакцій. Навести приклади їхнього використання в кінетичних методах аналізу.
11. У чому полягає причина досить низької селективності кінетичних методів? Шляхи підвищення чутливості та селективності.

12. Назвати галузі застосування, переваги та недоліки кінетичних методів аналізу.
13. Способи модернізації кінетичних методів. Автоматизація аналізу.
14. Головні тенденції в розвитку кінетичних методів аналізу.
15. При визначенні Mn(II) за реакцією окиснення фероїну пероксимоносульфатною кислотою у присутності о-фенантроліну пробу природної води об'ємом 50 мл після випаровування і відповідної обробки перенесли в мірну колбу місткістю 25,0 мл. До розчину додали потрібні реагенти і фотометрували упродовж 10 хв через кожні 2 хв. Концентрацію Mn(II) знаходили за способом тангенсів з побудовою градуйованого графіка в координатах $V - m_{Mn}$, рівняння якого має вигляд $V = 0{,}011 + 1{,}659\ m$, де V – швидкість реакції (tgα) у відносних одиницях, m – маса Mn, мкг в 25,0 мл кінцевого об'єму.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
tgα	0,057	0,127	0,174	0,243

Обчислити вміст Mn у природній воді, мг/дм^3 (ГДК для Mn становить 0,1 мг/дм^3).

16. Для визначення аскорбінової кислоти (АК) у фармпрепаратах запропоновано ХЛ метод, який ґрунтується на свіченні в системі люмінол – комплекс Mn(III) з триетаноламіном – пероксимоносульфат при pH 10,2. У присутності АК кінетика світіння характеризується індукційним періодом t (час, за який інтенсивність світіння стає удвічі більшою за фоновий сигнал). Рівняння залежності $t - C_{АК}$ має вигляд $t = 4{,}6 \cdot 10^6\ C - 2{,}0$, де t – тривалість індукційного періоду, с, C – концентрація АК, М. Наважку препарату масою 10 мг розчинили у воді і розбавили у мірній колбі місткістю 25,0 мл. Для досліду з ХЛ відбирали аліквоту в 2,5 мл і вносили в кювету фотометра, додавали потрібні реагенти і воду до загального об'єму 10,0 мл. Вимірювали значення t, яке для різних препаратів становило 12, 21, 33 і 44 с. Розрахувати вміст АК у препаратах, %.
17. Для визначення торію за реакцією окиснення J^--іонів пероксидом водню використовували спосіб фіксованої концентрації з вимірюванням оптичної густини розчину J_3^- при λ=360 нм. Визначити C_{Th} у досліджуваних розчинах, моль/л за часом t досягнення A = 0,250, використовуючи такі дані:

Параметри	Стандартні розчини				Досліджувані розчини			
$C_{Th}\cdot10^6$, моль/л	2,5	3,0	4,0	6,0	**Варіант**			
					1	**2**	**3**	**4**
t, хв	3,4	2,5	1,8	1,3	2,0	1,5	3,0	2,2

18. Для визначення V(V) у біологічних матеріалах використовують реакцію окиснення галлової кислоти ($C_6H_6(OH)_3COOH$) пероксидисульфатом у середовищі фосфатної кислоти. До 10,0 мл розчину зразка додають 1 мл 0,03 % $Hg(NO_3)_2$ (для зв'язування галогенідів), розчини $(NH_4)_2S_2O_8$ і H_3PO_4, розчин галлової кислоти і залишають на 60 хв. Через фіксований час вимірюють A_{425}. Графік будують в координатах A_{425} – $C_{V(V)}$, М. Обчислити вміст V в розчині, мг, використовуючи дані таблиці

Параметри	Стандартні розчини				Досліджувані розчини			
$C_V\cdot10^8$, М	0,4	1,0	2,0	3,0	**Варіант**			
					1	**2**	**3**	**4**
A_{425}	0,1	0,25	0,48	0,76	0,13	0,30	0,42	0,26

19. Подати форму кривої каталіметричного титрування за такими даними:

Варіант	Індикаторна реакція	Продукт індикаторної реакції	Визначувана речовина	Титрант
1	Ce(IV) + As(III)	Ce(III)+As(V)	J^-	Ag^+, Hg^{2+}
2	Метилоранж + $S_2O_8^{2-}$	Безбарвні	Ag^+	Br^-
3	Алізарин S + H_2O_2	Безбарвні	ЕДТА	Co^{2+}
4	Ce(IV) + As(III)	Ce(III)+As(V)	Au^{3+}	J^-
5	Резорцин + H_2O_2	Червоні	Mn^{2+}	ЕДТА

20. Обчислити $C_{мін}$ каталіметричного визначення речовини за такими даними (некаталітичною реакцією знехтувати):

Варіант	1	2	3	4	5
$\Delta X_{мін}$, $M\cdot10^7$	2,0	4,0	6,0	10	30
$t_{макс}$, хв	10	10	5	10	10
$N_к$, $хв^{-1}$	10^8	$2\cdot10^7$	$5\cdot10^7$	10^6	$4\cdot10^6$

Прийняти $П_C$=1,0. Чи завжди досяжна така чутливість? Відповідь обґрунтувати.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи (ЕХМА) – це методи якісного і кількісного аналізу речовин у газуватому, рідкому (в розчинах і розплавах) або твердому стані, які ґрунтуються на електрохімічних явищах у досліджуваному середовищі або на межі поділу фаз і пов'язані зі зміною структури, хімічного складу та концентрації. ЕХМА вирізняються високою чутливістю, точністю, простотою апаратури, можливістю автоматизації. В електрохімічному аналізі аналітичним сигналом є електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначуваного компонента. Успішний розвиток фундаментальних досліджень в електрохімії і приладобудуванні сприяє великому розмаїттю ЕХМА. Відомо близько 80 методів та їхніх різновидів, що ускладнює класифікацію ЕХМА. В її основу можуть бути покладені різні принципи. Розглянемо деякі з них.

Наприклад, усі ЕХМА можна поділити на три групи:

- *група А* – методи, зумовлені електродним процесом;
- *група Б* – методи, зумовлені процесами, які відбуваються у міжелектродному просторі;
- *група В* – методи, зумовлені зміною структури подвійного електродного шару.

В аналітичній практиці найчастіше використовують *методи групи А.*

Класифікують методи ЕХМА за способом виконання:

- *прямі* (іонометрія, пряма кулонометрія, полярографія, вольтамперометрія);
- *непрямі* (методи титрування з електрохімічною індикацією моменту еквівалентної взаємодії, наприклад, кулонометричне титрування, амперометричне титрування тощо);
- *інверсійні* (інверсійна вольтамперометрія та ін.).

Традиційно ЕХМА класифікують за типом вимірюваного електричного або електрохімічного параметра (рис. 4.1).

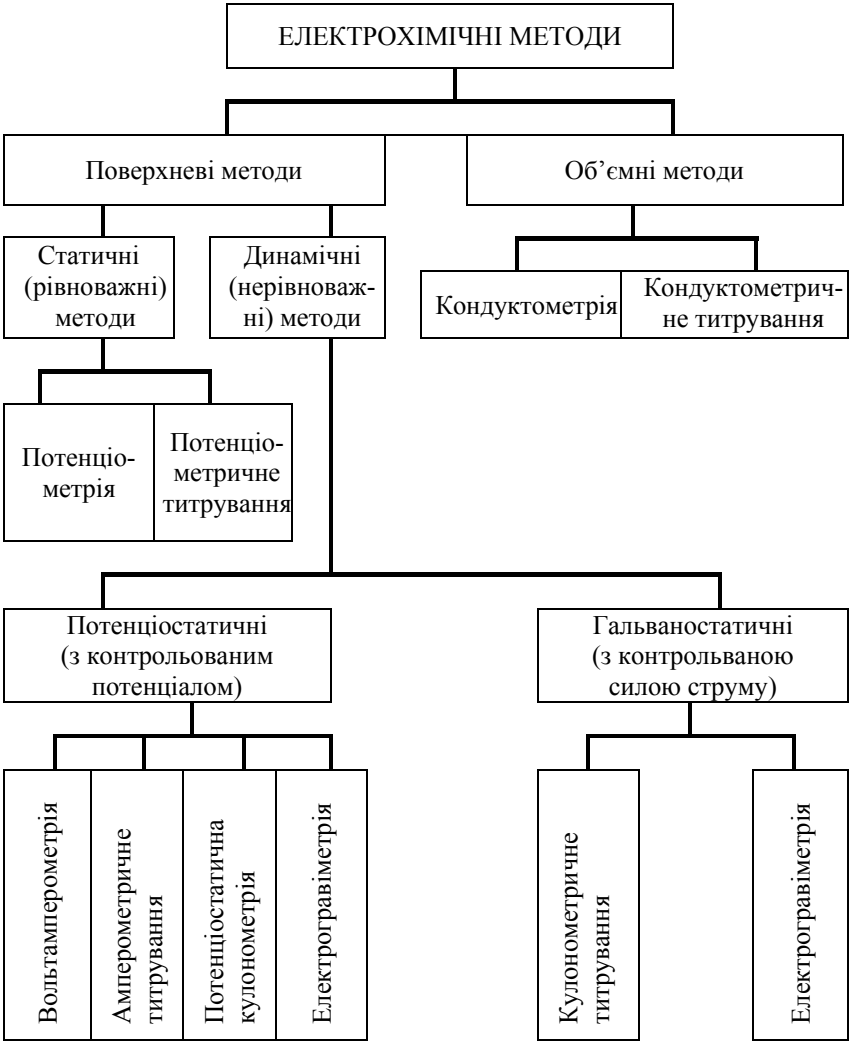


Рис. 4.1. Класифікація електрохімічних методів

Можна виділити ще дві групи методів, якщо в основу систематизації покласти кількість речовини, яка змінюється в електродному процесі:

перша група – вся кількість речовини, задіяна у процесі перетворення (електрогравіметрія, пряма кулонометрія);
друга група – лише незначна кількість речовини електроперетворюється (полярографія, вольтамперометрія, пряма потенціометрія).

4. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Потенціометрія – це електрохімічний метод визначення концентрації речовин і різних фізико-хімічних величин, який ґрунтується на вимірюванні потенціалів електродів (електродних потенціалів, гальвані-потенціалів).

4.1. Гальванічний елемент і електродний потенціал

Усі електрохімічні рівноваги ґрунтуються на перетвореннях у гетерогенних системах за участю частинок – носіїв заряду. Між відповідними іонами у фазі металу (тверда фаза) і розчином усталюється рівновага. Система, яка складається з металу і розчину відповідного іона, називається *півелементом* (або електродом). Кожен напівелемент складається з двох фаз, одна з яких характеризується електронною, інша – іонною провідністю. Якщо з'єднати між собою два півелементи, то на межі розділу фаз кожного з півелементів відбуватиметься електродна реакція – процес за участю компонентів обидвох фаз, у результаті якого відбувається перенесення іонів або електронів через межу розділу. Рух заряджених частинок зумовлює електричний струм. Варто зазначити, що робота одного з півелементів незалежно від іншого неможлива.

Система, яка складається щонайменше з двох півелементів, де рідкі фази перебувають між собою в електрохімічному контакті, називається *електрохімічною коміркою*. Будь-яка електрохімічна комірка повинна мати щонайменше два електроди та електроліт.

Розчин, який забезпечує направлений рух іонів, називається електролітом. Електрохімічна комірка, в якій відбуваються самочинні процеси окиснення-відновлення, і, як наслідок, виникає електричний струм, називається ***гальванічним елементом***. Отож, гальванічний елемент є джерелом електричної енергії. Типова електрохімічна комірка – гальванічний елемент – зображена на рис 4.2. Для схематичного зображення гальванічних елементів або електродів використовують умовні записи. Форму та символіку схематичного зображення гальванічних елементів визначено рішенням IUPAC. Згідно з цими правилами речовини, які є в одному розчині, записують через кому. Межу розділу твердої і рідкої фаз позначають символом "/" або "|", а електролітичний контакт рідких фаз двох півелементів – символом "//" або "||". Півелемент, у якому відбувається самочинний процес окиснення, називають *анодом* і записують у схемі ліворуч. Півелемент, у якому відбувається самочинний процес відновлення, називають *катодом* і записують праворуч. Отож, схему гальванічного елемента, зображеного на рис. 4.2, записують так: $Zn/ZnSO_4//Cu/CuSO_4$. Анод у гальванічному елементі заряджений від'ємно (заряд "-"), катод – додатно (заряд "+"). Напрям струму – від анода до катода.

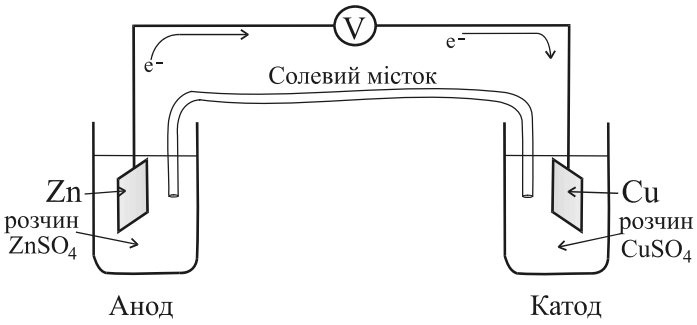


Рис. 4.2. Гальванічний елемент з солевим містком

Якщо у коло під'єднати потенціометр, то можна виміряти різницю потенціалів електродів, тобто загальну напругу на електродах комірки. Цю різницю потенціалів називають рівноважною і вона дорівнює *електрорушійній силі* (ЕРС) комірки

$$ЕРС=E_к-E_а+E_{диф},$$

де $E_к$, $E_а$ – електродні потенціали катода й анода – двох півреакцій, які становлять комірку; $E_{диф}$ – *дифузійний потенціал* або *потенціал рідинного сполучення*, який виникає на межі розділу двох рідких фаз (різних електролітів двох півелементів) і зумовлений відмінністю швидкостей дифузії іонів через цю межу. Відмінності у швидкості дифузії спричинені різницею рухливостей іонів і градієнтом концентрацій. Значення $E_{диф}$ переважно невідоме, може досягати декількох сотих часток вольт. Це лімітує точність прямих потенціометричних вимірювань. Дифузійний потенціал зменшують і стабілізують за допомогою *солевого містка* (*електролітичного ключа*), яким замикають коло. Солевий місток – це скляна трубка, заповнена насиченим розчином електроліту з приблизно однаковими рухливостями катіона й аніона в агар-агарі. Найчастіше це KCl, KNO_3, NH_4NO_3 тощо. З підвищенням концентрації електроліту солевого містка потенціал рідинного сполучення зменшується, оскільки послідовні потенціали рідинного сполучення на двох кінцях містка стають рівними за величиною і протилежними за знаком, і так компенсують один одного. Солевий місток також попереджає пряму взаємодію компонентів обидвох півелементів. Потенціал рідинного сполучення солевого містка становить декілька мілівольт або менше і здебільшого його впливом на ЕРС елемента можна знехтувати.

Електродний потенціал – один з головних електрохімічних параметрів. Електродні потенціали пов'язані з півреакціями, які відбуваються на електродах.

З електрохімічної кінетики відомо, що електродні процеси значно відрізняються між собою швидкістю перенесення зарядів на

межі поділу електрод–розчин, і, відповідно, швидкістю установлення рівноважного електродного потенціалу ($E_{рівн}$). Величина $E_{рівн}$ залежить від співвідношення активностей компонентів окиснювально-відновної системи в приелектродному шарі й описується рівнянням Нернста

$$E_{рівн} = E^0_{окис/відн} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{окис}}{a_{відн}},$$

де E^0 – стандартний потенціал редокс-системи, В; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,312 Дж/(моль∗К); T – абсолютна температура, К; n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; F – постійна Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль; $a_{окисн}$, $a_{відн}$ – активності окисненої та відновленої форм редокс-системи, відповідно. Підставивши числові значення констант, а також Т=298К, і перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових, рівняння Нернста можна переписати у зручній для використання формі

$$E_{рівн} = E^0_{окис/відн} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{окис}}{a_{відн}}.$$

Якщо всі учасники півреакції перебувають у стандартному стані, тобто розчинені речовини є у гіпотетичному одномолярному розчині, в якому їхні коефіцієнти активності дорівнюють 1, то $E=E^0$.

Якщо у рівнянні Нернста замінити активності рівноважними концентраціями

$$a_{окис} = \gamma_{окис}[окис.],\ a_{відн}=\gamma_{відн}[відн.],$$

де $\gamma_{окис}$ і $\gamma_{відн}$ – коефіцієнти активності, то

$$E_{рівн} = E^0_{окис/відн} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{\gamma_{окис}}{\gamma_{відн}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[окис.]}{[відн.]} = E^{0'}_{окис/відн} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[окис.]}{[відн.]},$$

де $E^{0'}$ – реальний або формальний потенціал системи – стала величина тільки за певних умов (t^o, μ,). Формальний потенціал характеризує систему, в якій концентрації, а не активності, всіх

учасників дорівнюють 1. Отож, різниця між величинами стандартного і реального потенціалів для тієї самої окиснювально-відновної пари зумовлена відхиленням γ від 1, тобто впливом різних факторів (іонною силою розчину, гідратацією, асоціацією, дисоціацією та ін.). Тому для аналітичної практики важливішими є значення не стандартних потенціалів, а реальних, які дають змогу передбачити напрям перебігу хімічних реакцій у розчині і потенціал електрода (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Реальні потенціали системи Fe^{3+}/Fe^{2+} (t=25 °C)

Середовище	$E^{0'}$ виміряний стосовно СВЕ, В
стандартні умови, моль/л	+0,770
$HClO_4$ 1	0,735
HCl 0,5	0,740
HCl 5	0,640
HCl 10	0,530
H_2SO_4 1,0	0,680
H_3PO_4 2,0	0,460
$Na_2C_4O_6$ 0,5 pH 5-6	0,070
$K_2C_2O_4$ 1,0 pH 5	0,001
NaOH 10,0	0,680

Вираз для розрахунку рівноважного потенціалу залежить від природи електрохімічних реакцій.

1. Якщо один із компонентів редокс пари тверда фаза – метал, то $M^{n+} + ne \rightarrow M^0$, $a_{M^0} = 1$. Тоді

$$E_{\text{рівн}} = E^0_{M^{n+}} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

Наприклад, $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$, $E_{\text{рівн}} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{Ag^+}$.

2. Один із компонентів редокс пари тверда фаза – малорозчинний оксид металу або його малорозчинна сіль, якою покритий метал, або метал занурений у насичений розчин малорозчинного електроліту, що містить однойменний з розчином аніон. Тоді $\downarrow MA + n\bar{e} \rightarrow \downarrow M + A^{n-}$,

$$E_{\text{рівн}} = E^0_{MA/M,A^{n-}} - \frac{0{,}059}{n} \lg a_{A^{n-}}.$$

Наприклад, $\downarrow AgCl + e \rightarrow \downarrow Ag + Cl^-$, тоді

$$E_{\text{рівн}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg \frac{K^T_{s,AgCl}}{a_{Cl^-}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg K^T_{s,AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} =$$

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

$$E^0_{AgCl/Ag,Cl} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg K^T_{s,AgCl}.$$

Електродний потенціал є функцією активності іонів хлориду, які не окиснюються і не відновлюються.

3. Перебіг електродної реакції визначають газуваті речовини, які адсорбуються поверхнею металу. Такі електроди називають газовими (водневий, кисневий, хлорний та ін.). Наприклад, $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ – визначає $E_{\text{рівн}}$

$$E_{\text{рівн}} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}},$$

де p_{H_2} – парціальний тиск водню на поверхні електрода. Якщо тиск дорівнює 1 атм, то

$$E_{\text{рівн}} = E^0_{2H^+/H_2} + 0{,}059 \lg a_{H^+}.$$

Щоб одержати такий електрод, треба платинований (для збільшення поверхні) платиновий електрод занурити у розчин, насичений газуватими H_2, O_2 чи Cl_2.

Величину електродного потенціалу окремого електрода виміряти неможливо. Можна виміряти тільки різницю двох електродних потенціалів. Відносні значення електродних потенціалів знаходять, комбінуючи цей електрод зі *стандартним водневим електродом*, який є загальноприйнятим міжнародним стандартом. Відповідно до міжнародної угоди потенціал стандартного водневого електрода (СВЕ) умовно прийнятий таким, що дорівнює нулю. Більшість відомих стандартних потенціалів визначені безпосередньо за ЕРС гальванічного елемента, в якому другим

електродом був СВЕ. Стандартний електродний потенціал є кількісною мірою відносної рушійної сили півреакції. Знак стандартного електродного потенціалу залежить від того, як поводять себе електроди стосовно СВЕ. Якщо електрод є анодом, від якого зовнішнім колом до СВЕ рухаються електрони, тобто є негативним полюсом гальванічного елемента, то стандартному електродному потенціалу присвоюють знак ”-”. У протилежному випадку, коли досліджуваний електрод є катодом, E^0 матиме знак “+”. **Звертаємо увагу**: півреакцію, яка відповідає тому чи іншому потенціалу, завжди записують у формі реакції відновлення. Проте для півреакцій з негативним E^0 самочинною реакцією є реакція окиснення. Отож, знак електродного потенціалу засвідчує, чи буде процес відновлення відбуватись самочинно стосовно СВЕ.

У гальванічному елементі катодом завжди є півелемент з більшим значенням електродного потенціалу.

Взаємозв’язок між ЕРС і активністю визначуваного елемента розглянемо на прикладі гальванічного елемента $Hg/Hg_2Cl_2/KCl//NH_4NO_3/AgNO_3/Ag$:

$$E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}789B \text{ – катод,}$$

$$E_{Hg_2Cl_2\,/\,Hg,Cl^-\,(\text{насич})} = +0{,}246B \text{ – анод, тоді}$$

$$\text{ЕРС}=E_к-$$

$$E_a=E_{Ag^+\,/\,Ag}-E_{Hg_2Cl_2/Hg,Cl^-\,(\text{ннасич}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059\lg a_{Ag^+} - E_{Hg_2Cl_2/Hg,Cl^-}$$

$$\lg a_{Ag^+} = \frac{\text{ЕРС} - E^0_{Ag^+/Ag} + E_{Hg_2Cl_2/Hg,Cl^-}}{0{,}059}$$

4.2. Класифікація електродів у потенціометрії

На практиці у потенціометрії вимірюють різницю потенціалів двох елетродів. Електроди у потенціометрії поділяють на електроди *порівняння та індикаторні*.

Електроди порівняння складаються з фаз постійного хімічного складу і характеризуються відомим, постійним потенціалом, який не залежить від складу досліджуваного розчину.

Потенціали індикаторних електродів лінійно залежать від логарифма активності (концентрації) визначуваних іонів і їх можна описати за допомогою рівняння Нернста.

Електроди систематизують за різними ознаками. Залежно від механізму електродного процесу електроди класифікують на:

1) електроди з електронною провідністю;
2) електроди з іонно-електронною, тобто змішаною провідністю;
3) електроди з іонною провідністю.

Індикаторні електроди поділяють на:

1) класичні потенціометричні електроди
- інертні (індиферентні) електроди;
- електроди першого роду;
- електроди другого роду;
- електроди третього роду;

2) мембранні (іон-селективні) електроди.

Залежно від агрегатного стану розрізняють: тверді (срібний), рідкі (ртутний), газові (хлорний) електроди.

4.2.1. Індикаторні електроди

Класичні потенціометричні електроди. *Інертними* (*індиферентними*) називають електроди, роль яких полягає у перенесенні електронів поміж частинками у розчині, тобто інертні електроди – це електроди з електронною провідністю. Їх виготовляють із хімічно стійких шляхетних металів – платини, золота, паладію, а також з графіту. Використовують для перенесення електронів від окисненої форми до відновленої (чи навпаки), а їхні потенціали залежать від співвідношення активностей цих форм у розчині. Наприклад, для платинового електрода, зануреного у розчин, який містить іони Fe^{3+} і Fe^{2+}, відбуваються такі процеси:

міжфазове перенесення $e_{Pt} \leftrightarrow e_{розчин}$;

наступна реакція $Fe^{3+}_{розчин} + e_{розчин} \leftrightarrow Fe^{2+}_{розчин}$;

сумарна реакція $Fe^{3+}_{розчин} + e_{Pt} \leftrightarrow Fe^{2+}_{розчин}$.

Потенціал цього електрода дорівнює

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

Стандартна конструкція електрода – металевий стержень, впаяний або вклеєний у нижній кінець пластикової або скляної трубки. За допомогою провідника металевий стержень приєднують до вимірювального приладу. Платинові електроди використовують для вимірювання окиснювально-відновних потенціалів від -0,1 до +0,9В, золоті – від -1,0 до +0,3В. Хоча інертні металеві електроди не потребують особливо догляду, проте стан їхньої поверхні змінюється від досліду до досліду. Це є причиною поганої відтворюваності таких потенціометричних датчиків і необхідністю градуювання при кожному чищенні та заміні електрода перед використанням. Ці електроди практично не використовують у методах прямої потенціометрії, переважно їх використовують для потенціометричного титрування або для забезпечення регулювання потенціалу у виробничих процесах.

Електроди першого роду – це активні металеві електроди, оборотні стосовно власних іонів, що є в розчині. До них належать мідний, ртутний, срібний електроди тощо. Роль активних електродів полягає у перенесенні іонів через межу розділу фаз. Наприклад, для срібного електрода, зануреного у розчин, який містить іони Ag^+, відбуваються такі процеси:

електрохімічна реакція $Ag_{метал} \leftrightarrow Ag^+_{метал} + e$;

міжфазове перенесення $Ag^+_{метал} \leftrightarrow Ag^+_{розчин}$;

сумарна реакція $Ag_{метал} \leftrightarrow Ag^+_{розчин} + e$.

Потенціал цього електрода дорівнює

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}.$$

Конструкційно електрод першого роду – це металева пластинка чи стержень, занурений у розчин добре розчинної солі цього металу.

Електроди другого роду – це системи, в яких відбувається перенесення не власних катіонів матеріалу електрода, а аніонів, які утворюють з іонами металу малорозчинні сполуки. До електродів цього типу належать аргентумхлоридний, меркурійхлоридний (каломелевий) тощо. Складаються електроди другого роду з металевої дротини, покритої плівкою малорозчинної сполуки цього металу, до складу якої входить іон металу електрода, зануреної у розчин електроліту, з однойменним аніоном. Наприклад, аргентумхлоридний електрод – це Ag/AgCl/KCl. Потенціал таких електродів також зумовлений окиснювально-відновним процесом і залежить від активності аніона (див. 4.1).

Аналогічно влаштовані електроди другого роду на основі стійких комплексних сполук. Наприклад, для ртутного електрода, зануреного у розчин ЕДТА, який містить незначну і постійну кількість Hg(II) комплексонату ($Hg/HgY^{2-},Y^{4-}$), відбуваються такі процеси:

електрохімічна реакція $Hg_{метал} \leftrightarrow Hg^{2+}_{метал} + 2e$;

міжфазове перенесення $Hg^{2+}_{метал} \leftrightarrow Hg^{2+}_{розчин}$;

наступна реакція $Hg^{2+}_{розчин} + Y^{4-} \leftrightarrow HgY^{2-}_{розчин}$;

сумарна реакція $Hg_{метал} + Y^{4-} \leftrightarrow HgY^{2-} + 2e$, де Y^{4-} – аніон ЕДТА.

Потенціал цього електрода дорівнює

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Hg^{2+}} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{HgY^{2-}}}{\beta_{HgY^{2-}} * a_{Y^{4-}}} =$$

$$= E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{HgY^{2-}}}{a_{Y^{4-}}} - \frac{0{,}059}{2} \lg \beta_{HgY^{2-}} = E^0_{HgY^{2-}/Hg} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{HgY^{2-}}}{a_{Y^{4-}}},$$

де $$E^0_{HgY^{2-}/Hg} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} - \frac{0{,}059}{2}\lg\beta_{HgY^{2-}}.$$

Оскільки HgY^{2-} – винятково стійкий комплексний іон, то його концентрація залишається практично постійною у широкому інтервалі концентрацій ЕДТА. Тому потенціал електрода залежить лише від концентрації Y^{4-}. Можемо записати

$$E = E^0_{HgY^{2-}/Hg} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{HgY^{2-}}}{a_{Y^{4-}}} = K - \frac{0{,}059}{2}\lg a_{Y^{4-}},$$

$$\text{де } K = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2}\lg a_{HgY^{2-}}.$$

Отож, електроди другого роду – це активні електроди, оборотні стосовно аніонів важкорозчинної або стійкої комплексної сполуки.

Якщо в систему, наведену у попередньому прикладі, ввести іони Ca^{2+}, то усталиться додаткова рівновага $CaY^{2-} \leftrightarrow Ca^{2+}+Y^{4-}$. Тоді $a_{Y^{4-}} = \frac{\beta_{CaY^{2-}} * a_{CaY^{2-}}}{a_{Ca^{2+}}}$.

У результаті

$$E = E^0_{HgY^{2-}/Hg} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{HgY^{2-}} a_{Ca^{2+}}}{\beta_{CaY^{2-}} a_{CaY^{2-}}} = K + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Ca^{2+}}}{\beta_{CaY^{2-}} a_{CaY^{2-}}},$$

якщо концентрація CaY^{2-} постійна і точно відома, то можемо записати

$$E = K' + \frac{0{,}059}{2}\lg a_{Ca^{2+}}, \text{ де } K' = K - \frac{0{,}059}{2}\lg\beta_{CaY^{2-}} a_{CaY^{2-}}.$$

Такі електроди називають *електродами третього роду.* За аналогією можна створити електрод третього роду на основі важкорозчинних сполук. Наприклад, ртутний електрод у насиченому розчині $Hg_2C_2O_4$ і CaC_2O_4, який містить у надлишку іони Ca^{2+}. У такому розчині усталюються рівноваги

$Hg_2^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow Hg_2C_2O_4\downarrow$ і $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow CaC_2O_4\downarrow$.
Електрохімічну реакцію системи $Hg/Hg_2C_2O_4,CaC_2O_4//Ca^{2+}$ можна записати так: $Hg_2C_2O_4\downarrow + Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow 2Hg\downarrow + CaC_2O_4\downarrow$.

$$a_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K^T_{s,Hg_2C_2O_4}}{a_{Hg_2^{2+}}} = \frac{K_{s,CaC_2O_4}}{a_{Ca^{2+}}}, \text{ звідси } a_{Hg_2^{2+}} = \frac{K^T_{s,CaC_2O_4}}{K^T_{s,Hg_2C_2O_4}} a_{Ca^{2+}};$$

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{K^T_{s,CaC_2O_4}}{K^T_{s,Hg_2C_2O_4}} + \frac{0{,}059}{2}\lg a_{Ca^{2+}};$$

$$E^0_{Hg_2C_2O_4,Ca^{2+}/Hg,CaC_2O_4} = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{K^T_{S,CaC_2O_4}}{K^T_{S,Hg_2C_2O_4}} = const.$$

Конструкційно електроди третього роду складаються з металевої дротини (стержня), зануреної у розчин двох стійких комплексних сполук або покриті двома малорозчинними солями. Одним з катіонів є іон металу електрода, другим – сторонній електроактивний іон, у розчині є у надлишку.

Мембранні іонселективні електроди. Іонселективні електроди (ІСЕ) – це півелементи, які складаються з іонселективної мембрани (тобто селективної міжфазової межі), внутрішнього розчину та внутрішнього електрода порівняння (стандартна конструкція електродів першого покоління) або з іон-селективної мембрани і твердофазового контакту (твердотілі електроди другого покоління). ІСЕ належать до елетродів з іонною провідністю. Для ІСЕ найважливішою частиною є напівпроникна мембрана, яка відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого і має здатність пропускати іони лише одного виду. Оскільки мембрана проникliва для одного або обмеженої кількості іонів, то ця властивість забезпечує підвищену селективність ІСЕ. За допомогою ІСЕ можна селективно визначати активності одних іонів у присутності інших. Потенціал ІСЕ лінійно залежить від логарифма активності визначуваних іонів у розчині.

Ці електроди відрізняються від класичних потенціометричних електродів, хоча часто містять електрод другого роду як внутрішній електрод порівняння. Іонселективні електроди конструюють на основі різних речовин: моно- і полікристалів, твердих і рідких іонообмінників, хелатів, антибіотиків і т.д. ІСЕ можна класифікувати за різними ознаками: за агрегатним станом, за природою активного компонента мембрани тощо. За типом мембрани іонселективні електроди поділяють на:

- електроди зі скляною мембраною;
- кристалічні мембранні електроди (монокристалічні та полікристалічні);
- електроди з рідкою мембраною (з іонообмінною мембраною або з мембраною з нейтральними носіями);
- складні багатошарові імобілізовані електроди (газочутливі, ферментні електроди).

До ІСЕ належать також іонселективні польові транзистори (ІСПТ) – електроди третього покоління.

Угорський електрохімік Пунгор класифікував мембранні електроди на дві групи за механізмом дії речовин. До першої групи “простих мембранних систем” належать електроди з такими механізмами перенесення:

- хемосорбція – основний потенціалвизначальний процес в електродах на основі осадів, монокристалів, пресованих кристалічних мембран;
- іонний обмін – найпоширеніший механізм перенесення іонів, характерний для електродів з активними кислотними чи основними групами – це скляні електроди та мембранні електроди на основі твердих іонообмінників;
- екстракція – процес, який забезпечує функціонування електродів на основі рідких іонообмінників, мембраноактивних комплексонів, нейтральних носіїв, різних хелатів.

До другої групи “складних мембранних систем” належать електроди з покритою поверхнею:

- з хімічно неактивним покриттям поверхні електродів, яке забезпечує лише дифузію потенціалвизначуваних компонентів. За таким принципом працюють газочутливі електроди;
- з хімічно активним покриттям електродної поверхні – це ферментні та ензимні електроди.

За типом полімерної матриці (каркасу) мембрани ІСЕ класифікують на:

- мембрани з вільними центрами – це гомогенні рідкі мембрани з нейтральними носіями;
- мембрани з фіксованими центрами (скляні електроди, тверді іонообмінники, кристали);
- мембрани з рухомими центрами (електроди на основі рідкофазових іонообмінників, розчинів іонних асоціатів в органічних розчинниках).

Історично першим іонселективним електродом був скляний електрод, який запропонували Габер і Клемансевич у 1934 р. Промислове виробництво іонселективних електродів розпочалося з 1966 р.

Основні положення теорії іонселективних електродів. Селективність мембранних електродів. Теорію мембранних електродів вперше розробили на основі скляних електродів. За цією теорією мембранний потенціал виникає в результаті встановлення рівноваги іонообмінного процесу між розчином і мембраною. Процес перенесення іона через мембрану складається із двох стадій:

1) проникнення іона у мембрану;
2) переміщення іона всередині мембрани.

В об’ємі мембрани є певна кількість вільних місць (пустот). Іони проникають у мембрану і займають ці місця. Їхній заряд компенсують фіксовані іони мембрани.

Мембранний потенціал E_M, який вимірюють, складається з потенціалу на межі розділу фаз E_B і внутрішнього мембранного

потенціалу $E_Д$, зумовленого дифузією іонів всередині мембрани: $E_М = E_В + E_Д$.

Якщо в обміні бере участь лише один певний вид іонів, то потенціал на межі розділу мембрана–розчин є функцією складу розчину і мембрани і виражається рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{розч}}{a_i^{мембр}},$$

де $a_i^{розч}$ і $a_i^{мембр}$ – активність у розчині і у мембрані.

Основна електродна функція $E=f(\ln a_i)$ – пряма лінія.

Для знаходження функції відклику мембранного електрода розглянемо властивості твердої катіонообмінної мембрани, яка розділяє розчини, що містять катіони A^+ і B^+ у різних концентраціях. Якщо у досліджуваному розчині два типи катіонів (A^+, B^+), які беруть участь в іонному обміні, то між розчином і мембраною усталюється рівновага $A^+_{розч} \leftrightarrow A^+_{мембр}$; $B^+_{розч} \leftrightarrow B^+_{мембр}$, яку можна описати так: $K_A = a_A^{розч} / a_A^{мембр}$; $K_B = a_B^{розч} / a_B^{мембр}$. Відношення $K_A / K_B = K_{обм}$, де $K_{обм}$ – константа обміну реакції $A^+_{розч} + B^+_{мембр} \leftrightarrow A^+_{мембр} + B^+_{розч}$. За умови, що електричний струм, який протікає через мембрану, близький до нуля, а сума активностей іонів A^+ і B^+ у мембрані постійна ($a = a_A^{мембр} + a_B^{мембр}$) можемо записати

$$K_{обм} = \frac{a_A^{розч}(a - a_A^{мембр})}{a_A^{мембр} \cdot a_B^{розч}},$$

звідси

$$\frac{a_A^{розч}}{a_A^{мемб}} = \frac{a_A^{розч} + K_{обм} \cdot a_B^{розч}}{a},$$

тоді для потенціалу мембранного електрода одержуємо вираз

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i}{a_i} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_A^{розч} + K_{обм} \cdot a_B^{розч}).$$

Проте це рівняння не враховує дифузійного потенціалу, який виникає внаслідок різниці активностей іонів у поверхневих шарах

мембрани (шарах, які контактують з внутрішнім і зовнішнім розчинами). Це призводить до зустрічної дифузії іонів від одного шару до іншого і при різниці швидкостей їхнього руху виникає градієнт електричного потенціалу, тобто дифузійний потенціал. Величина дифузійного потенціалу залежить від чисел перенесення (z) іонів у мембрані. Для іона A^+

$$z_A = \frac{u_A \cdot \bar{a}_A}{u_A \cdot \bar{a}_A + u_B \cdot \bar{a}_B},$$

де u_A і u_B – рухливості іонів A^+ і B^+ у мембрані, a_A і a_B – відповідні активності іонів у мембрані. Врахувавши рухливості іонів, одержимо вираз для потенціалу мембранного електрода

$$E_M = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_A^{розч} + \frac{u_B}{u_A} K_{обм} \cdot a_B^{розч}\right).$$

Це рівняння визначає дві головні характеристики мембрани:

1) основну електродну функцію мембрани;
2) селективність електрода.

Величина $\frac{u_B}{u_A} K_{обм} = K_{A/B}$ – коефіцієнт (константа) селективності електрода стосовно іонів A^+ – основний параметр, який характеризує селективність мембранного електрода. Коефіцієнт селективності показує, при якому співвідношенні концентрацій визначуваного і стороннього іона сторонній починає заважати. Значення $K_{A/B}$ змінюється від величин близьких до нуля, до одиниці і більше. Чим менша $K_{A/B}$, тим селективніший електрод до визначуваного іона. Якщо $K_{A/B} = 10^{-3}$, то чутливість електрода для визначуваного іона в 1000 разів вища, ніж для стороннього.

Коефіцієнт селективності можна визначити експериментально. Найпростіший метод – це метод окремих розчинів. Для цього треба виміряти потенціал електрода у двох розчинах, які містять окремо визначуваний іон і сторонній іон, причому активності іонів в цих розчинах повинні бути однаковими. Якщо відповідні

значення потенціалів для обох іонів описують рівнянням Нернста, то $K_{A/B}$ обчислюють із рівняння

$$\lg K_{A/B} = \frac{E_B - E_A}{2{,}303\ RT/n_A \cdot F} + (1 + \frac{n_A}{n_B}) \lg a_A .$$

Проте цим методом неможливо врахувати взаємного впливу іонів. Тому краще використовувати інший метод – метод змішаних розчинів. Для цього вимірюють потенціал електрода в розчині з постійною активністю заважаючого іона, a_B і змінними активностями визначуваного іона a_A. Значення $K_{A/B}$ розраховуємо за рівнянням

$$a_x = K_{A/B} (a_B)^{n_A / n_B} ,$$

де n_A і n_B – заряди іонів; a_A – активність іона A^+ в точці, в якій простежується відхилення потенціалу електрода від лінійної функції.

Загалом у присутності *m* сторонніх іонів з різними зарядами їхній вплив на потенціал мембранного електрода можна виразити за допомогою рівняння Нікольського

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{n_A F} \ln [a_A + \sum_{j=1}^{m} K_{A/j} \cdot a_j^{n_A / n_j}] ,$$

де А – основний іон; *j* – сторонні іони, $n_A \neq n_j$; знак "+" для катіонів, а знак "–" для аніонів.

Ідеальний іонселективний електрод повинен володіти специфічним відкликом на визначуваний іон, вплив сторонніх іонів повинен бути дуже малим. Жоден із іонселективних електродів не характеризується ідеальною специфічністю (крім сульфід-срібного електрода).

ІСЕ характеризуються відносною селективністю. Якщо активність a_B стороннього іона дуже мала, $a_A >> K_{A/B} \cdot a_B$, то маємо рівняння

$$E = E^0 + \frac{2{,}303RT}{nF} \lg a_A$$

і тоді залежність E від $\lg a_A$ пряма лінія з кутовим коефіцієнтом – 2,303RT/nF. Трапляються електроди з неідеальною електродною функцією, коли залежність E від $\lg a_A$ лінійна, але кутовий коефіцієнт менший від нернстівського значення.

Скляні електроди. Скляний електрод для вимірювання pH – перший іон-селективний електрод, відомий з початку XX ст. Його активно використовують для вимірювання pH у лабораторіях і у моніторингу. Типову конструкцію скляного електрода зображено на рис. 4.3.

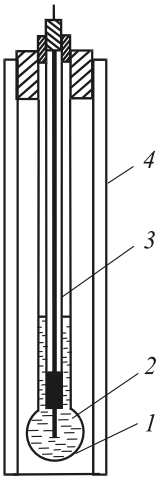


Рис. 4.3. Будова скляного електрода: тонкостінна скляна кулька (*1*) заповнена розчином HCl або будь-яким буферним розчином (*2*). Усередині – аргентумхлоридний електрод (*3*). Корпус (*4*) захищає скляний електрод від пошкоджень

Для отримання стабільних значень потенціалу перед роботою скляний електрод треба вимочити у 0,1 М розчині HCl або у розведеному буферному розчині (24 год). Поверхня скла поглинає воду і утворюється шар гідратованого гелю. При витримуванні у воді адсорбується 50 мг H_2O на 1 $см^3$ скла. Одночасно утворюються силанольні групи $\equiv SiOH$, й іони натрію у шарі гідратованого гелю замінюються іонами H^+ із розчину. У системі встановлюється рівновага

$$\underset{\text{р-н}}{H^+} + \underset{\text{тв}}{NaGel} \leftrightarrow \underset{\text{р-н}}{Na^+} + \underset{\text{тв}}{H^+Gel}.$$

Підготований так електрод, у якому протони поверхні скла є у рівновазі з протонами розчину, використовують для визначення pH.

Константа рівноваги цієї реакції велика, поверхня гідратованої скляної мембрани складається винятково з кремнієвої кислоти H^+Gel, за винятком дуже лужного середовища, де концентрація H^+ мала, а Na^+ – велика. Якщо скляна мембрана витримана у воді довго, то шар гелю H^+Gel сягає 5–100 нм. На зовнішньому боці гелю всі пустоти зайняті іонами водню. Товщина мембрани становить ~0,03 – 0,1мм, опір 50 – 500 МОм. На рис. 4.4 схематично зображено добре підготовану скляну мембрану.

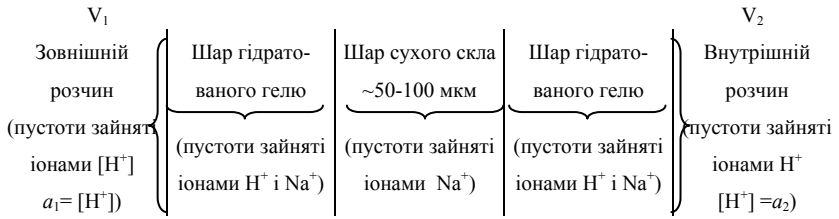


Рис. 4.4. Схематичне зображення скляної мембрани

Виникнення мембранного потенціалу у скляному електроді зумовлене розподілом зарядів і міжфазовим стрибком потенціалу на кожній з поверхонь мембрани. Через шар сухого скла струм переносять іони Na^+, які рухаються від однієї пустоти до іншої. Всередині обох шарів гелю струм переноситься іонами водню і лужного металу. На кожній поверхні розділу гелю і розчину протікання струму супроводжується перенесенням

$$\underset{\text{тв}}{H^+Gel} \leftrightarrow \underset{\text{тв}}{Gel^-} + \underset{\text{р-н}}{H^+},$$

а на другій поверхні від розчину до гелю

$$\underset{\text{р-н}}{H^+} + \underset{\text{тв}}{Gel} \leftrightarrow \underset{\text{тв}}{H^+Gel^-}.$$

Електродна реакція на скляному електроді підмінена реакцією обміну протонами між розчином і поверхнею скла

H^+ (р-н) $\leftrightarrow$ H^+ (скло), тобто непов'язана з переходом електронів. Іони H^+ на поверхні зовнішньої мембрани є в рівновазі з іонами водню в досліджуваному розчині. Внаслідок перенесення іонів виникає різниця потенціалів між поверхнею скла і розчином

$$E_1 = E_1^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)}}{a'_{H^+(1)}},$$

де $a_{H^+(x)}$ – активність іонів H^+ у досліджуваному розчині; $a'_{H^+(1)}$ – активність іонів H^+ на зовнішній поверхні мембрани.

Аналогічно на межі поділу внутрішньої поверхні мембрани виникає потенціал

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(2)}}{a'_{H^+(2)}},$$

де $a_{H^+(2)}$, $a'_{H^+(2)}$ – активності іонів H^+ відповідно у розчині і на внутрішній поверхні мембрани.

Електродний потенціал мембрани ($E_м$):

$$E_м = E_1 - E_2 = E^0{}_1 - E^0{}_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)} a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)} a_{H^+(2)}}.$$

При постійних значеннях $a'_{H^+(1)}$, $a_{H^+(2)}$, $a'_{H^+(2)}$ рівняння має такий вигляд:

$$E_м = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_x,$$

де const $= E^0{}_1 - E^0{}_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)} a_{H^+(2)}} = E^0{}_{скло}$ – константа, яку називають *потенціалом асиметрії*. Потенціал асиметрії зумовлений різницею внутрішньої та зовнішньої поверхонь скляної мембрани внаслідок різної їхньої напруженості, механічних і хімічних взаємодій, забруднення зовнішньої поверхні в процесі

експлуатації. Значення $E^0_{скло}$ залежить і від константи рівноваги $H_{р\text{-}н}^+ \leftrightarrow H^+_{скло}$, що характеризує природу скла та інші властивості скляного електрода. Стандартний потенціал скляного електрода не визначають. Щоб усунути вплив потенціалу асиметрії, проводять калібрування електродів за стандартними буферними розчинами. Треба використовувати щонайменше два стандартні розчини, які перекриватимуть весь діапазон вимірюваних pH. Найчастіше градуювання виконують за нейтральним фосфатним буфером з pH 6,86, а другий буфер вибирають у кислій або лужній ділянці, залежно від потрібного діапазону pH.

Отож, ***потенціал мембрани залежить від pH досліджуваного розчину.*** Вимірювання pH із скляним електродом зводиться до вимірювання ЕРС гальванічного кола, наприклад, $Hg/Hg_2Cl_2/KCl/C_H+/скло/HCl/AgCl,Ag$ $ЕРС = E_1 - E_2$;

$$E_1 = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-(1)} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+(x)}$$

$$E_2 = E^o_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-(2)} - \frac{RT}{F}\ln a_{н^+(ст.)},$$

підставивши значення E_1 та E_2 у вираз рівняння, що описує ЕРС гальванічного елементу, одержимо

$$ЕРС = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - E^o_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-(2)}}{a_{Cl^-(1)}} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+(стс} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+(x)} =$$

$$= E^o_{скла} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+(x)},$$

отже, $$E = E^o_{скла} + 2{,}3\frac{RT}{F}pH.$$

Скляні електроди дають змогу з високою точністю виміряти значення pH в межах від 1 до 10. По краях цього діапазону нахил градуювальної залежності дещо нижчий від теоретичного. При pH<1 виникає *кислотна помилка*. яка залежить від сорту скла мембрани. Причини її виникнення до кінця не з'ясовані. При

pH>10 скляний електрод реагує на зміну концентрації іонів лужних металів, внаслідок чого виникає *лужна помилка*. Лужну помилку можна зменшити, змінюючи склад скла, наприклад, замінивши Na_2O на Li_2O можна зменшити натрієву помилку. Електрод з такого скла можна використовувати для вимірювання pH аж до pH 13.

З іншого боку, чутливість скляної мембрани до іонів лужних металів використовують для створення нових електродів для визначення цих іонів. Крім класичних скляних електродів, для вимірювання pH розчину існують різні скляні електроди, придатні для визначення активності іонів Li^+, Ba^{2+}, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+, Na^+. Наприклад, склад скляної мембрани, селективної до іонів Na^+ – 11% Na_2O 18% Al_2O_3 71% SiO_2; до іонів Li^+ – 26,2% Li_2O 12,4% Al_2O_3 61,4% SiO_2 ,; до іонів K^+ – 20% K_2O 5% Al_2O_3 75% SiO_2. Серед таких електродів найпоширенішими є електроди, селективні до іонів Li^+, K^+, NH_4^+, Na^+, які випускають серійно.

Головні переваги роботи зі скляними електродами: простота і зручність у користуванні, придатність у широкому інтервалі pH, швидке усталення рівноваги, можливість визначення pH в окиснювально-відновному середовищі. Недоліки роботи скляного електрода: крихкість конструкції, деякі ускладнення при переході роботи електрода в сильнокислих і лужних середовищах.

Електроди з твердими мембранами. Тверді мембрани таких електродів складаються з іонних кристалів або їхніх сумішей. У перенесенні заряду беруть участь здебільшого іони одного типу з найменшим радіусом і зарядом. Перенесення заряду в кристалі відбувається за рахунок дефекту кристалічної ґратки, коли вакансію займають вільні сусідні іони.

Тверді мембрани можуть бути гомогенними та гетерогенними, монокристалічними і полікристалічними. Гомогенні мембрани виготовляють з пластинки монокристала або зі спресованої таблетки малорозчинної речовини. У гетерогенних мембранах електродоактивну речовину додають в інертну матрицю, наприклад, у силіконову смолу. Широко застосовують в аналітичній практиці

фторидний електрод на основі монокристала LaF_3. Будова такого електрода подібна до скляного електрода. Замість скляної кульки електрод має мембрану, закріплену у корпус із хімічно стійкого матеріалу – пластмаси чи тефлону. Мембрана складається з пластинки монокристала LaF_3 з домішками Eu(II) для підвищення електропровідності мембрани (рис. 4.4). Внутрішній розчин містить визначуваний фторид-іон. Крім того, він насичений хлорид-іонами (найчастіше 0,1 М NaF+ 0,1 М KCl), оскільки як внутрішній електрод порівняння використовують електрод другого роду. Зовнішній електрод порівняння, занурений у досліджуваний розчин, як завжди, використовують для вимірювання різниці потенціалів. Гальванічний елемент схематично можна зобразити так:

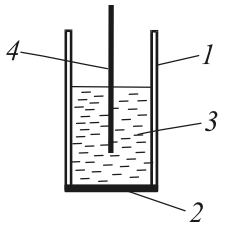


Рис. 4.4. Схема фторидного електрода:
1 – корпус; *2* – мембрана;
3 – внутрішній розчин;
4 – внутрішній електрод порівняння

$Hg/Hg_2Cl_2/KCl,F_x//LaF_3/KCl,NaF/AgCl/Ag$.

На межі контакту мембрани з внутрішнім стандартним і досліджуваним розчинами встановлюється рівновага за участю іонів LaF_2^- мембрани і F^- розчину

$$LaF_3 \leftrightarrow LaF_2^- + F^-.$$

У результаті кожна поверхня мембрани набуває заряду, величина якого залежить від концентрації фторид-іонів у відповідному розчині. Залежність електродного потенціалу від активності іонів фториду можна виразити рівнянням Нернста

$$E = E^0 - 0{,}059 \lg a_{F^-} = E^0 + 0{,}059pF.$$

Електродна функція виконується у діапазоні $1\text{-}10^{-6}$ М фторид-іонів.

Селективність фторидного електрода надзвичайно висока. Іони Cl^-, Br^-, J^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, Na^+, K^+, Ca^{2+} при

1000-кратному надлишку не впливають на визначення фторид-іонів. Електродний потенціал фторид-селективного електрода залежить від pH. При pH<5 чутливість електрода зменшується через утворення недисоційованих HF, HF_2^-, до яких електрод не чутливий

$$H^+ + 2F^- \leftrightarrow HF + F^- \leftrightarrow HF_2^-.$$

У лужному середовищі утворюється шар $La(OH)_3$, оскільки розчинність LaF_3 і $La(OH)_3$ приблизно однакова

$$LaF_3 + 3OH^- \leftrightarrow La(OH)_3 + 3F^-.$$

Отож, робочий діапазон pH фторид-селективного електрода перебуває у межах 5–7, які можна створити ацетатним або цитратним буферними розчинами.

Іони Al^{3+} і Fe^{3+} заважають визначенню фторид-іонів внаслідок комплексоутворення. Для усунення їхнього впливу вводять ліганди, які утворюють стійкіші комплекси з цими катіонами, наприклад, цитрат або ЕДТА.

Використовують іоноселективний фторидний електрод для визначення F^- у питній воді, мінералах, кислотах, добривах, газах тощо.

Найпоширенішими іонселективними електродами з полікристалічними мембранами є електроди на основі аргентуму сульфіду. Іонна провідність мембрани Ag_2S зумовлена іонами Ag^+. За допомогою мембран з Ag_2S можна визначати Ag^+ і S^{2-}. Для визначення іонів Ag^+ такий електрод має переваги перед описаним вище металевим срібним електродом, оскільки він менше чутливий до окисників і відновників.

На основі Ag_2S можна виготовити багато інших іонселективних електродів. Наприклад, спресувавши суміш порошків Ag_2S і AgX (де X – Cl, Br, I, SCN), отримаємо мембрану, чутливу не лише до Ag^+ і S^{2-}, а й до X^-. Активність іонів Ag^+ на поверхні мембрани пов’язана з активністю іонів X^-, тому потенціал такого електрода визначається

$$E = E^0 + 0{,}059 \lg a_{Ag+} = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{K_{s,AgX}}{a_{X^-}} = E^{0'} - 0{,}059 \lg a_{X^-}.$$

Існують електроди з добавками малорозчинних сульфідів іонів інших металів (CuS, CdS, PbS). Від концентрації відповідного іона металу залежить концентрація сульфід-іонів і, як наслідок, концентрація потенціалвизначуваного іона Ag^+.

У табл. 4.2 подано поширені гомогенні полікристалічні іонселективні електроди.

Таблиця 4.2

Деякі гомогенні полікристалічні електроди (склад та умови визначення)

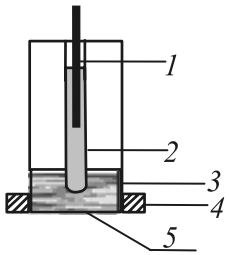
Електрод, аналіт	Активна фаза	Інтервал визначення, М	Іони, які заважають, М	Діапазон pH
1	2	3	4	5
Хлоридний pCl	$AgCl/Ag_2S$	$1 - 5 \cdot 10^{-5}$	$Br^- - 3\ 10^{-3}$, $J^- - 10^{-7}$ $S^{2-} - 10^{-6}$, $CN^- - 10^{-2}$ $S_2O_3^{-2} - 10^{-2}$, $NH_3 - 0{,}1$	2–11
Бромідний pBr	$AgBr/Ag_2S$	$1 - 5 \cdot 10^{-6}$	$NH_3 - 2$, $Cl^- - 400$ $J^- - 10^{-4}$, $S^{2-} - 10^{-6}$	2–12
			$CN^- - 10^{-3}$, $S_2O_3^{2-} - 20$	
Йодидний	AgJ/Ag_2S	$1 - 5 \cdot 10^{-8}$	$Cl^- - 10^6$, $Br^- - 10^3$	3–13
pJ			$S^{2-} - 10^{-6}$, $CN^- - 0{,}4$ $S_2O_3^{2-} - 10^5$	
Тіоціанідний pSCN	$AgSCN/Ag_2S$	$1 - 10^{-6}$	$Cl^- - 20$, $Br^- - 10^{-3}$ $J^- - 10^{-3}$, $S^{2-} - 10^{-6}$	2–12

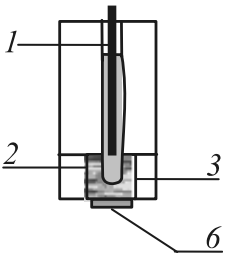
Закінчення табл. 4.2

1	2	3	4	5
			$CN^- - 10^{-3}$, $S_2O_3^{2-} - 10^{-2}$ NH_3 – 0,13	
Ціанідний pCN	$AgCN/Ag_2S$	$1 - 1 \cdot 10^{-6}$	$Cl^- - 10^6$; $Br^- - 10^3$ $J^- - 10$, $S_2O_3^{2-} - 10^{-3}$ $S^{2-} - 10^{-6}$	11–13
Мідний pCu	CuS/Ag_2S	$1 - 10^{-8}$	Ag^+ – сліди, Hg^{2+} – сліди	0–14
Кадмієвий pCd	CdS/Cu_2S	$10^{-1} - 10^{-7}$	Ag^+ – сліди, Hg^{2+} – сліди $Pb^{2+} - 1$, $Fe^{2+} - 1$	1–16
Свинцевий pPb	PbS/Ag_2S	$10^{-1} - 10^{-7}$	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+} – сліди $Fe^{2+} - 1$, $Cu^{2+} - 1$	2–14
Ртутний pHg	HgJ/Ag_2S	$10^{-4} - 10^{-8}$	$Ag^+ - 1$, $Cu^{2+} - 10^{-4}$, Cl^- – сліди	4–5

Гетерогенні електроди подібні до гомогенних. Їх одержують з осадів малорозчинних солей, які змішані з парафіном, вініловими полімерами чи силіконом.

Електроди з рідкою мембраною. Перші електроди з рідкими мембранами виготовляли на основі рідких іонообмінників, які утримувались у порах мембрани. Корпус виготовляють із хімічно стійкого матеріалу, наприклад, тефлону. Іонообмінник під дією капілярних сил проникає в пори мембрани, яка може бути виготовлена з гідрофобної полімерної плівки або з керамічного "спеку". Мембрана, насичена неводною фазою, розділяє досліджуваний розчин і внутрішній розчин електрода. Типові конструкції електродів з рідкою мембраною зображені на рис. 4.5.





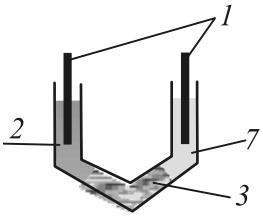
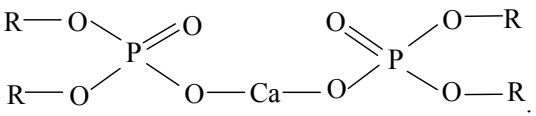


Рис. 4.5. Конструкції електродів з рідкою мембраною:

1 – внутрішній електрод порівняння; *2* – внутрішній розчин в агар-агарі; *3* – рідкий іонообмінник; *4* – шайба; *5,6* – пориста мембрана; *7* – досліджуваний розчин

Класичний представник таких електродів – кальцій-селективний електрод на основі аліфатичних диестерів фосфатної кислоти



Якщо використовувати полярні розчинники, наприклад, діоктилфенілфосфат (табл. 4.3), то електрод селективний до іонів кальцію. Якщо ж використовувати деканол, то електрод стане чутливим до всіх іонів лужноземельних металів і його можна використовувати для визначення твердості води. На межі розділу мембрана-розчин усталюється рівновага:

$$[(RO)_2POO]_2Ca \leftrightarrow 2(RO)_2POO^- + Ca^{2+}.$$

Залежність потенціалу електрода від активності іонів кальцію описують рівнянням

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Ca^{2+}} = E^0 - 0{,}0295pCa.$$

Таблиця 4.3

Деякі приклади електродів з рідкими мембранами
(склад, нижня межа визначення, умови вимірювання)

Електрод	Рідкий іонообмінник	Нижня межа визначення, М	pH	Коефіцієнт селективності, $K_{A\text{-}B}$
Кальцієвий, pCa	Додецилфосфат кальцію, розчинений у диоктилфеніл фосфаті	$1\text{-}10^{-6}$	5,5 – 11,0	Zn^{+2}– 3,2, Fe^{+2}– 0,8, Pb^{+2}– 0,6, Cu^{+2} – 0,3, Ni^{+2} – 0,08, Sr^{+2} – 0,017, Mg^{+2} – 0,014, Ba^{+2} – 0,01, Na^{+} – 10^{-3}
Для визначення твердості води, pMe	Додецилфосфат кальцію, розчинений у деканолі	$1\text{-}10^{-5}$	5,5–11,0	ClO^{-} – 32, J^{-} – 17, HS^{-} – 7,5, NO_3^{-} – 4,2, Zn^{+2} – 3,5, Fe^{+3} – 3,5, Cu^{+2} – 3,1, Ni^{+2} – 1,35, Ca^{+2} – 1, Mg^{+2} – 1, Ba^{+2} – 4, Sr^{+2} – 0.5
pCl	Трифенантролінові комплекси Ni^{+2}, Co^{+2}	$1\text{-}10^{-5}$	2–10	Br^{-} – 1,5, OH^{-} – 1,0, $H_2PO_4^{-}$ – 0,97, CH_3CO^{-} – 0,32, Na^{+} – 0,01, K^{+} – 0,01
$pClO_4$	-"-	$1\text{-}10^{-6}$	4–11	OH^{-} – 1,0, J^{-} – 10^{-2}, NO_3^{-} – 10^{-3}, Cl^{-} – 10^{-4}, SO_4^{2-} – 10^{-4}
pK	Валіноміцин	$1\text{-}\ 10^{-5}$	2–11	Cs^{+} – 1, NH_4^{+} – 10^{-2}, Ag^{+} – 10^{-3}, Na^{+} – 10^{-2}, Li^{+} – 10^{-4}

В електродах з рідкою мембраною неводна фаза містить гідрофобні іони (активні центри іонообмінника), присутність яких визначає іонселективну функцію електрода, і протилежно заряджені визначувані іони (протиіони). Поведінка такої мембрани визначається коефіцієнтом розподілу солі іонообмінника з визначуваним іоном між водним розчином і розчинником, що не змішується з водою, утворенням іонних пар у фазі мембрани і ступенем проникливості мембрани стосовно заважаючих іонів. Якщо пориста перегородка заповнена розчинником з розчинними в ньому катіонами достатньо великих розмірів (четвертинні амонійні солі, комплекси перехідних металів), то така мембрана реагує на зміну активності аніонів. І навпаки, якщо розчин у пористій перегородці містить аніонні комплексуючі агенти або аніони великого розміру, то мембрана чутлива до зміни активності

катіонів. Рідкий іонообмінник не повинен розчинятися в досліджуваному розчині та розчині порівняння.

Рідкі іонообмінні мембрани можна виготовляти з розчинів нейтральних молекул, наприклад, циклодекстрини, циклічні антибіотики, краун-ефіри. Сьогодні запропоновано велику кількість електронейтральних лігандів, названих іонофорами. Спільною рисою іонофорів є наявність стійкої конформації з полярними центрами (у порожнинах), здатними захоплювати катіони, які опиняються в оточенні ліпофільної оболонки. Тобто, у порожнині іонофорів електронна густина доволі висока, а розмір порожнини ідеально підходить для селективного зв'язування катіонів.

Важливою особливістю електродів з рідкими мембранами є можливість надавати їм різноманітної форми та розміру. Розроблено електроди у вигляді мікропіпеток з "голівкою" діаметром декілька мкм, які дають змогу контролювати активності біологічно важливих іонів, таких як K^+, Na^+, Ca^{2+} *in vivo*, наприклад, у міжклітинній рідині.

Найвідоміший електрод такого типу – електрод для визначення іонів K^+ на основі природного антибіотика валіноміцину. Коефіцієнт селективності валіноміцинового електрода до іонів калію на два порядки перевищує коефіцієнт селективності для скляних калієвих електродів, а його виняткова селективність стосовно іонів натрію зумовила широке практичне використання у клінічному аналізі.

Аніонселективні рідкі мембрани створюють, використовуючи позитивно заряджені аніонообмінники. Наприклад, активним компонентом нітрат-селективного електрода може бути тріс(4,7-дифеніл-1,10-фенатролінат)Ni^{2+} у формі іонного асоціату з нітрат іоном, розчинений у *n*-нітроцимолі. Запропоновано електроди з рідкими мембранами, селективні й до інших аніонів, у тім числі й до таких, які важко визначити іншими методами (ClO_4^-, BF_4^-).

Електроди з газочутливими мембранами. Іоноселективні електроди можна використати для визначення газів і хімічних

речовин, з яких відповідні гази можуть бути виділені кількісно. Для цього використовують електроди з газочутливими мембранами. Газочутливі мембрани відокремлюють внутрішній розчин від досліджуваного, їх виготовляють з тонкої, гідрофобної, мікропористої плівки. Вода й електроліти не проникають крізь пори таких мембран внаслідок їхніх водовідштовхуючих властивостей. Якщо у досліджуваній пробі міститься визначувана газувата речовина, наприклад, вуглекислий газ, то CO_2 проникає крізь пори у внутрішній розчин електрода і на внутрішній поверхні мембрани усталюється рівновага. Сумарний процес можна описати рівнянням

$$\uparrow CO_{2(\text{проба})} + 2H_2O_{(\text{внутріш. розчин})} \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+_{(\text{внутр. поверхня мембрани})}.$$

Отож, на внутрішній поверхні мембрани змінюється pH. Щоб зареєструвати зміну pH, у мембрану вміщують скляний електрод. Потенціал скляного електрода пропорційний концентрації газу у пробі

$$[H_3O^+] = \frac{K_p[H_2O]}{[HCO^-_3]}[CO_2].$$

Якщо концентрація іонів HCO_3^- у внутрішньому розчині досить висока, то вона помітно не змінюється за рахунок надходження CO_2, тоді

$$[H_3O^+] = K[CO_2],$$

$$pH = pK - \lg[CO_2].$$

У табл. 4.4 наведено типи газочутливих електродів.

Таблиця 4.4

Деякі газочутливі електроди

Газуватий аналіт	Рівняння дисоціації на внутрішній поверхні мембрани	Типи внутрішніх індикаторних електродів
1	2	3
NH_3	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ $xNH_3 + H^+ \leftrightarrow H(NH_3)_x^+$	Скляний (H^+) M(Ag^+, Cd^{2+},Cu^{2+})

Закінчення табл. 4.4

1	2	3
SO_2	$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$	Скляний (H^+)
NO_2	$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + NO_2^- + NO_3^-$	Скляний (H^+), нітратний
H_2S	$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H^+$	S^{2-}
HCN	$Ag(CN)_2^- \leftrightarrow Ag^+ + 2CN^-$	Ag^+
HF	$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$ $FeF_x^{3-x} \leftrightarrow FeF_x^{2-x} + F^-$	F^- Pt (редокс)
R-COOH	$RCOOH \leftrightarrow H^+ + RCOO^-$	H^+
CO_2	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	H^+
Hal_2	$Hal_2 + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + HalO^- + Hal^-$	H^+, Hal^-

4.2.2. Стандартні електроди

Оскільки на практиці у потенціометрії вимірюють різницю потенціалів між двома елетродами, то для визначень треба мати напівелемент з відомим і постійним потенціалом, який не залежить від концентрації визначуваної речовини. Ці вимоги задовольняють стандартні електроди (електроди порівняння). Важливими вимогами до електродів порівняння є також оборотність, відтворюваність і стабільність у часі. Оборотність означає, що напрям електродної реакції можна змінити, змінивши полярність електрода. Відтворюваність виражається стандартним відхиленням потенціалу півелемента при послідовних вимірюваннях у розчині заданої концентрації, а стабільність роботи електрода оцінюють за зміщенням відгуку при вимірюваннях у потоці.

Первинним електродом порівняння в електрохімії згідно з міжнародною угодою є стандартний водневий електрод (СВЕ). Це типовий *газочутливий* електрод. Складається він з платинової пластинки, покритої тонко подрібненою платиною (*платинованої*) для збільшення площі поверхні електрода, насиченої воднем під тиском 1 атм і зануреної у розчин кислоти з $a_{H_3O^+} = 1M$. На поверхні електрода усталюється рівновага

$$H_{2(газ)} \leftrightarrow 2H^+ + 2e.$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю за будь-якої температури.

Проте СВЕ не дуже зручний у роботі, тому на практиці використовують інші електроди порівняння, які також відповідають усім вимогам і є вторинними еталонами (їхні потенціали виміряні стосовно СВЕ). До них належать електроди другого роду. Приклади електродів порівняння наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Склад і потенціали деяких електродів порівняння

Гальванічний півелемент, електрод	Склад півелемента	Потенціал порівняно з СВЕ при t =25°С, В
Аргентумхлоридний Ag/AgCl,KCl//	Срібло металічне, покрите шаром AgCl в 1 М KCl	+0,2223
Меркурій(I) хлоридний (каломелевий) $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$//	Ртуть металічна, паста із ртуті металічної і каломелі (Hg_2Cl_2), KCl (розчин): 0,1 М розчин KCl 1,0 М розчин KCl Насичений розчин KCl (НКЕ)	 +0,3337 +0,2801 +0,2412
Меркурій(I) сульфатний (РСЕ) $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$//	Ртуть металічна, паста з ртуті металічної і меркурій(I) сульфату	+0,682
Меркурій(I) йодидний Hg_2J_2, Hg/Hg_2J_2,KJ, KCl//	Ртуть металічна, 4,2 г KJ, 3 г Hg_2J_2 в 100 мл насиченого розчину KCl	+0,02
Талійамідний (Hg)Tl/TlCl/TlCl (нас.) KCl(нас.)	Амальгама талію в розчині насиченого талій(I) хлориду, KCl (нас.).	+1,0604 (t = 20^0C)

Найпоширенішими електродами порівняння є меркурій(I) хлоридний та аргентумхлоридний електроди. Аргентумхлоридний електрод – найвідтворюваніший після СВЕ електрод. Тому його найчастіше використовують як внутрішній допоміжний електрод при виготовленні інших електродів, наприклад, скляного. Його можна використовувати для вимірювання у водних і неводних розчинах, у потоці рідини, виготовити дуже малих розмірів. Проте аргентумхлоридний електрод не можна використовувати без солевого містка у розчинах, які містять білки, бромід-, сульфід-,

ціанід- іони, сильні окисники та відновники, тобто такі компоненти, які можуть впливати на концентрацію іонів Ag^+. Його недоліком є також залежність термодинамічних характеристик від фізичних властивостей твердої фази, таких як механічна деформація, кристалічна структура, спосіб виготовлення тощо.

До найпоширеніших стандартних елетродів належить меркурій(I) хлоридний (каломелевий). Потенціал електрода залежить від концентрації KCl (табл. 4.5). Найчастіше використовують електрод з насиченим розчином KCl, його називають насиченим каломелевим електродом (НКЕ). Його легко приготувати, оскільки не треба ретельно контролювати концентрацію KCl, але не рекомендують використовувати при температурах вищих за 75°C.

На рис. 4.5 зображено схему перерахунку потенціалу електрода стосовно НКЕ.

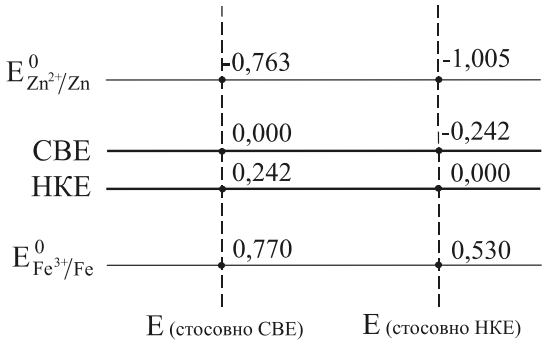


Рис. 4.5. Визначення потенціалу цинкового і залізного електродів порівняно зі стандартним водневим електродом

4.3. Пряма потенціометрія

Методи прямої потенціометрії ґрунтуються на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації речовини, що визначає перебіг електродної реакції, за експериментальними даними вимірювання ЕРС гальванічного

елемента. Найбільшого застосування серед прямих потенціометричних методів набув метод визначення pH, хоча створення в останні десятиріччя надійних іоноселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів. Прямі потенціометричні методи аналізу називають *іонометричними* методами або *іонометрією*. Класифікацію методів прямої потенціометрії подано у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Методи прямої потенціометрії

Назва	Електроди	Застосування
Іонометрія	Іоноселективні	Аналіз іонного складу різноманітних хімічних систем, природних об'єктів
pH-метрія	Водневий, скляний, металоксидний, хінгідронний	Визначення pH, констант кислотності та основності, констант стійкості координаційних сполук
Редоксиметрія	Інертні	Визначення стандартних та реальних потенціалів, кількості електронів, що переходять у хімічних і електрохімічних реакціях
Пряма потенціометрія на основі металічних електродів	Електроди I, II, III родів	Визначення K_S^T та β

4.3.1. Головні аналітичні прийоми роботи в методі іонометрії

У прямій потенціометрії вимірюють ЕРС гальванічного елемента

$$ЕРС=E_{пор}-E_{інд}+E_д,$$

де $E_{пор}$, $E_{інд}$, $E_д$ – потенціал електрода порівняння, індикаторного електрода й дифузійний потенціал, відповідно.

Згідно з рівнянням Нернста потенціал індикаторного електрода дорівнює

$$E_{інд} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg a .$$

З цих рівнянь одержуємо

$$pa = -\lg a = \frac{(ЕРС - (E_{пор.} - E^0 + E_{Д.}))n}{0{,}059} \text{ або}$$

$$pa = \frac{(ЕРС - K)n}{0{,}059},$$

де К об'єднує три константи – $E_{пор}$, E^0, і $E_д$. Для металевих електродів E^0 є стандартним потенціалом індикаторного електрода, а для іонселективних електродів – невідомим потенціалом асиметрії. Невідомим також є $E_д$. Тому головне завдання у методах прямої потенціометрії – врахувати К. Існує декілька способів аналізу у методі прямої потенціометрії.

Метод градуювання електрода. У цьому методі для визначення К вимірюють ЕРС для одного чи кількох стандартних розчинів з відомим pa. Одночасно вимірюють ЕРС для досліджуваного розчину. Розрахувавши К, знаходять невідоме pa_X. Цей метод дуже простий і експресний, проте результатом є значення активності, а не концентрації. Припущення, що активність і концентрація дорівнюють, деколи спричиняє похибку у декілька відсотків.

Метод градуйованого графіка. При постійній і однаковій в обох елементах іонній силі і незмінному складі розчину коефіцієнти активності іонів однакові, а величина дифузійного потенціалу незначна. Тоді графік у координатах $E - \lg C_M$ – лінійний. Для побудови градуйованого графіка вимірюють значення ЕРС елемента для серії стандартних розчинів з постійною іонною силою, яку створюють індиферентним електролітом. Потім визначають ЕРС для аналізованого розчину, попередньо створивши аналогічну іонну силу, як і в стандартних розчинах, які використовували для побудови градуйованого графіка. Для цього до

аналізованого розчину додають певний об'єм концентрованого розчину фонового електроліту. За градуйованим графіком визначають концентрацію іона в аналізованому розчині.

Метод концентраційного елемента. Суть методу – складають концентраційний елемент з двома однаковими індикаторними електродами, один з яких занурюють у розчин з відомою концентрацією визначуваного іона (стандартний розчин), а другий – в аналізований розчин. ЕРС такого елемента

$$\text{ЕРС} = \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_{\text{ст.}}\gamma_{\text{ст.}}}{C_{\text{х}}\gamma_{\text{х}}} + \text{Е}_{\text{Д}}\,.$$

Якщо склад та іонна сила обох розчинів приблизно однакова, оскільки однакові фонові електроліти, то дифузійний потенціал ($\text{Е}_{\text{д}}$) мала величина і нею можна знехтувати, і коефіцієнти активності $\gamma_{\text{ст}}$, $\gamma_{\text{х}}$ також приблизно однакові, тоді $\text{ЕРС} = \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_{\text{ст.}}}{C_{\text{х}}}$, якщо $C_{\text{ст.}}=C_{\text{х}}$, то ЕРС = 0. Цю умову можна виконати, якщо зменшувати концентрацію стандартного розчину розведенням його фоновим електролітом або додаванням концентрованішого стандартного розчину.

Експериментально вирівняти концентрації і встановити ЕРС=0 можна і таким способом: додавати порціями стандартний розчин (збільшувати концентрацію стандартного розчину) або фоновий електроліт (зменшувати концентрацію) і після кожного додавання вимірювати ЕРС. За цими даними будують залежність титрування у координатах ЕРС – $\text{pC}_{\text{ст}}$ і графічно визначають точку її перетину з віссю абсцис, яка відповідає $C_{\text{х}} = C_{\text{ст}}$ з ЕРС = 0.

Метод добавок. У процесі визначення концентрації методом добавок спочатку визначають ЕРС елемента з досліджуваним розчином, а потім додають до нього певний невеликий об'єм стандартного розчину і знову вимірюють ЕРС. До додавання стандартного розчину потенціал індикаторного електрода дорівнює

$\text{Е}_{\text{х}} = \text{Е}^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\text{C}_{\text{х}}\gamma_{\text{х}} + \text{Е}_{\text{Д}}$, а після додавання

$$E_{x+ст.} = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg(C_x + \Delta C)\gamma_x + E_Д,$$

де ΔC – збільшення концентрації визначуваного іона, який визначають введенням стандартного розчину. Введення малого об'єму стандартного розчину (добавки) практично не змінює іонної сили розчину, тому γ_x і $E_д$ залишаються сталими величинами.

Тоді

$$E_{x+ст} - E_x = \Delta E = \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x} = K \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}.$$

Концентрація визначуваного іона $C_x = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/K} - 1}$.

Метод добавок допомагає автоматично враховувати вплив третіх компонентів і визначати концентрацію дуже розведених розчинів.

Для застосування цього методу треба точно знати електродну функцію щодо визначуваного іона, переважно її визначають попередньо за стандартними розчинами, $E = f(C_{ст})$.

Точність прямого потенціометричного методу недостатньо висока, оскільки визначуваною величиною є логарифм концентрації, а не сама концентрація. Невелика похибка визначення логарифма концентрації призводить до значної похибки у величині концентрації. Наприклад, нехай похибка вимірювання потенціалу становить ±1мВ, а n=1; у цьому випадку зі зміною концентрації на порядок потенціал зміниться на 59,1 мВ. Похибку визначення концентрації визначаємо так:

$$\Delta \lg C = \frac{\Delta E}{59{,}1},$$

$$\frac{\Delta C}{C} = 2{,}303 \Delta \lg C = \frac{2{,}303 * 1}{59{,}1} \approx 0{,}04.$$

Отож, абсолютна похибка вимірювання потенціалу всього в 1мВ спричиняє відносну похибку визначення концентрації до 4%. Якщо ж n=2, то похибка становитиме понад 7%.

4.4. Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це простежується лише тоді, коли хоча б один із компонентів реакції задіяний в електродному процесі, тобто індикаторний електрод повинен бути чутливим або до визначуваного іона, або до іона-титранту, або до продукту реакції. Класифікація методів потенціометричного титрування і типи індикаторних електродів наведено у табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Класифікація методів потенціометричного титрування

Назва	Електроди	Застосування
Протолітометрія	Водневий, скляний, металоксидний, хінгідронний	Визначення кислот, основ, протолітів, констант основності, кислотності;
Методи осадження	Мембранні та металічні електроди I, II, III роду	Визначення катіонів, неорганічних та органічних аніонів у розчинах, констант розчинності
Комплексиметричне титрування	Електроди I, II, III родів, Pt при наявності потенціометричного індикатора	Визначення катіонів, лігандів, складу і стійкості координаційних сполук
Редоксиметрія	Інертні	Визначення окиснювачів і відновників, E^0

Реакції, які використовують у потенціометричному титруванні, повинні задовольняти такі вимоги: висока швидкість перетворення, його повнота і строга стехіометричність.

4.4.1. Визначення точки еквівалентності

У точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС, що пов'язано з різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. Для визначення точки еквівалентності у потенціометричному титруванні можна використати декілька способів. Найпростіший з них полягає у побудові залежності потенціалу індикаторного електрода (ЕРС гальванічного елемента) від об'єму доданого титранту (рис. 4.6, *а*).

Найчастіше будують диференційну криву в координатах $\Delta E/\Delta V–V$ (рис. 4.6, *б*). Точці еквівалентності відповідає максимум одержаної кривої.

Оскільки похідна функції у точці максимуму дорівнює нулю, то друга похідна потенціалу за об'ємом ($\Delta^2E/\Delta V^2$) в точці еквівалентності теж дорівнює нулю. Функція $\Delta^2E/\Delta V^2$ перетворюється в нуль у деякій точці поміж двома об'ємами, де відбувається зміна знака функції. Відповідний об'єм отримують інтерполяцією (рис. 4.6, *в*).

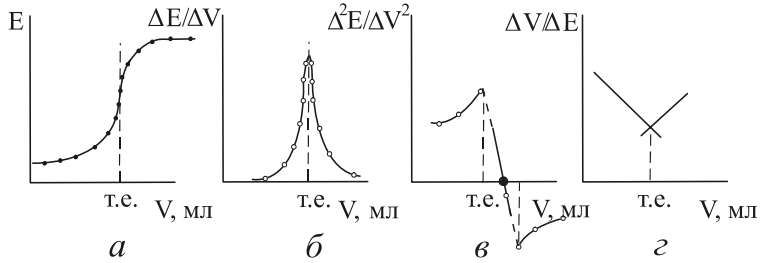


Рис. 4.6. Криві потенціометричного титрування:
а – інтегральна крива (E-V); *б* – диференційна крива;
в – крива титрування за другою похідною; *г* – крива Грана

У простому і зручному методі Грана точка еквівалентності визначається за графіком у координатах $\Delta V/\Delta E–V$. Перед точкою еквівалентності і після неї крива Грана лінійна, а точка

еквівалентності є на перетині цих прямих (рис. 4.6, *г*). Переваги і зручність методу Грана простежуються у процесі аналізу розведених розчинів, коли визначають точку еквівалентності з достатньою точністю внаслідок лінійності ділянок графіка.

4.4.2. Методи потенціометричного титрування

У методі протолітометричного титрування як індикаторний найчастіше використовують скляний електрод. Потенціометричним методом можна кількісно визначити компоненти суміші кислот, якщо їхні констнати кислотності відрізняються не менше, ніж на три порядки. Широкі можливості аналізу багатокомпонентних систем без попереднього розділення відкриває застосування неводних розчинників. Прикладом такого титрування є визначення вмісту хлористоводневої і монохлорацетатної кислот у суміші в ацетоновому розчині.

Потенціометричне титрування катіонів комплексоном III (ЕДТА) можна проводити з використанням індикаторного електрода з відповідного металу, наприклад, для титрування солей міді – мідний електрод, солей цинку – цинковий електрод тощо, або відповідний іоноселективний електрод. Проте багато металевих індикаторних електродів необоротні, а кількість іонселективних електродів незначна. Часто для комплексонометричного титрування використовують електрод III роду на основі комплексонату Hg(II) (див. 4.2.1). Визначають таким способом іони Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}та ін.

У потенціометричних методах осадження використовують металеві або мембранні електроди, чутливі до визначуваного іона або іона-осаджувача. Методом осадження можуть бути визначені катіони аргентуму, гідраргіруму, плюмбуму, а також хлорид-, бромід-, йодид-аніони тощо.

Для окиснювально-відновного потенціометричного титрування як індикаторні використовують індиферентні електроди. Найчастіше – платиновий електрод.

Головні переваги методу потенціометричного титрування:

- висока точність (вища, ніж прямої потенціометрії), чутливість, можливість проводити визначення у розведеніших розчинах, ніж це дають змогу візуальні індикаторні методи;
- можливість визначення кількох речовин в одному розчині без попереднього розділення;
- титрування у каламутних і забарвлених середовищах;
- розширення ділянки практичного застосування методу з використанням неводних розчинників (можна визначити вміст компонентів, які у водних розчинах роздільно не титруються, провести аналіз речовин, які є нерозчинні або розкладаються у воді);
- можливість автоматизації процесу титрування (промисловість випускає декілька типів автотитраторів, що використовують потенціометричні датчики).

Недоліки потенціометричного титрування:

- не завжди швидко усталюється потенціал індикаторного електрода після додавання титранту;
- необхідність порівняно великої кількості точок відліку потенціалу для побудови кривих титрування.

4.4.3. Практичне застосування методу потенціометрії

Практичне значення мають потенціометричні методи аналізу для визначення pH розчину зі скляним чи іншими елктродами; прямі потенціометричні визначення (іонометрія) концентрації (активності) інших іонів з використанням іоноселективних електродів (Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, F^{-}, S^{2-}, NO_3^{-} тощо). Методи іонометрії успішно використовують для аналізу об’єктів

довкілля, у медико-біологічних дослідженнях, клінічній медицині та ін. Особливо перспективні в цих визначеннях потенціометричні датчики та сенсори на основі іоноселективних електродів (див. розділ 8).

Метод потенціометричного титрування дає змогу визначати низку фізико-хімічних величин (K_a^T, K_b^T, K_s^T тощо). Другою важливою особливістю потенціометричного титрування є визначення кислот, основ, солей та інших речовин у різноманітних технологічних розчинах. Потенціометричні методи успішно використовують в аналізі каламутних, забарвлених розчинів і розчинів, утворених на основі змішаних і неводних розчинників.

Запитання та задачі

1. Зазначити переваги та недоліки потенціометричного титрування перед титриметричними методами аналізу з візуальною індикацією моменту еквівалентної взаємодії.
2. Що є причиною лужної помилки в pH-метричних помірах із скляним електродом?
3. Що відбувається з pH-чутливою мембраною свіжовиготовленого скляного електрода, якщо його занурити у воду?
4. Чим відрізняються електроди I і II, II і III роду ?
5. Записати схему для визначення Br^--іонів електролітичної комірки, яка складається з індикаторного мідного електрода (як анод) та електрода порівняння (насичений каломелевий електрода як катод).
6. Що спричиняє виникнення граничного потенціалу у мембранних електродах?
7. Що є причиною виникнення потенціалу рідинного сполучення в півелементі скло/ каломелевий електрод?
8. Що є причиною виникнення потенціалу кристалічного мембанного електрода, який використовують для вимірювання концентрації F^--іонів?
9. Розчин метиламіну титрують HCl. Електролітична комірка складається зі скляного та каломелевого електрода. Як можна обчислити константу основності (K_b) за кривою нейтралізації?
10. Подати порівняльну характеристику методів визначення прямої потенціометрії.

11. Записати схематичне зображення електролітичної комірки для визначення AsO_4^{3-}, яка складається зі срібного індикаторного електрода та каломелевого електрода порівняння.
12. Записати рівняння зв'язку вимірюваного потенціалу з концентрацією AsO_4^{3-} при використанні електролітичної комірки, яка складається зі срібного індикаторного електрода та каломелевого електрода порівняння (нехтуємо потенціалом рідинного сполучення).
13. Розрахувати електрорушійну силу ланцюга *індикаторний електрод/ розчин//1,0 М KCl /Hg_2Cl_2/Hg* за наведеними далі даними.

Варіант	*Індикаторний електрод*	*Розчин*
1	Хінгідронний	0,1 М форміатна кислота
2	Мідний	Cu_2S нас.
3	Мідний	0,1 М $CuCl_2$
4	Свинцевий	0,01 М $Pb(NO_3)_2$
5	Свинцевий	$PbCl_2$ нас.
6	Платиновий	0,05 М $MnSO_4$ 0,01 М $KMnO_4$
7	Платиновий	0,001 М I_2 0,010 М KI
8	Графітовий	0,01 М $FeCl_3$ 0,01 М $FeCl_2$
9	Золотий	0,05 М $CrCl_3$ 0,01 М $K_2Cr_2O_7$
10	Золотий	0,01 М $VOSO_4$ 0,02 М K_2VO_3
11	Водневий	0,01 М NH_2OH
12	Хінгі Водневий дронний	0,02 М $(CH_3)_3N$

14. Обчислити потенціал мідного електрода, зануреного у розчин такого складу: 0,02М $CuCl_2$ і 0,02М $CuSO_4$ при 298К. Якою буде похибка, якщо знехтувати міжіонною взаємодією?

    (Відповідь: 0,89 В; 5,16 %).

15. Обчислити рівноважний потенціал ланцюгів:

    Pt/$FeCl_2$(0,015M),$FeCl_3$(0,045M)//$AgNO_3$(0,1M)/Ag;

    Ag,AgBr/NaBr(1,0M)//$CdCl_2$(0,05M)/Cd.

    Написати реакції, які відбуваються на електродах. (Відповідь: **1)** -0,059; **2)** -0,512В).

16. Обчислити рівноважний потенціал ланцюга $Fe/Fe^{2+}//KCl(нас.)/Hg_2Cl_2/Hg$, якщо концентрація іонів Fe^{2+} становить $1*10^{-5}$М. ($E_{н.к.е}$=0,242В) (Відповідь: 0,83 В).
17. Обчислити потенціал платинового електрода при 293К (стосовно 0,1 М каломелевого електрода), зануреного в розчин, 200,0 мл якого містять 19,5 г $K_2Cr_2O_7$ і 15,0 г $CrCl_3$. (Відповідь: 0,995 В).
18. Обчислити електрорушійну силу ланцюга $Zn/Zn^{2+}//Cd^{2+}/Cd$, якщо $a_{Zn2+}=5*10^{-4}$М, $a_{Cd\ 2+}$=0,1 М, Т=298К. (Відповідь: 0,428).
19. ЕРС ланцюга $Fe/Fe^{2+}//н.к.е.$, виміряна при 298К, становить 0,714 В. Обчислити активність іонів Fe^{2+}, якщо катодом є н.к.е. ($E_{н.к.е}$=0,242В) (Відповідь: 0,082 В).
20. Електрорушійна сила ланцюга $Pt,H_2/HCl//KCl(1M)/Hg_2Cl_2/Hg$ становить 0,575 В. Обчислити pH розчину HCl. (Відповідь: 5,05).
21. Обчислити потенціал хінгідронного електрода в розчині з pH 5,7 стосовно стандартного водневого, 0,1 М та насиченого каломелевих електродів. Навести схеми відповідних гальванічних елементів і рівняння редокс-реакцій. (Відповідь: 0,36 В; 0,03 В; 0,12 В).
22. Для визначення вмісту I_2 у медичному препараті його розчинили у стандартному 0,1 М розчині KI і занурили у цей розчин платиновий електрод. Рівноважний потенціал, виміряний стосовно н.к.е., становив 0,236 В. Розрахувати концентрацію I_2 в розчині, якщо E^0_{I2,I^-}=0,54В, $E_{н.к.е}$=0,242В. Утворенням I_3^- знехтувати. (Відповідь: $9,24*10^{-5}$М).
23. Амальгаму срібла, яку використовують у стоматології, під'єднали як катод і виміряли ЕРС ланцюга, яка становила 0,547 В. Яким є вміст срібла в амальгамі, якщо електродом порівняння був насичений каломелевий електрод? ($E^0_{Ag+,Ag}$=0,799В) (Відповідь: 68%).
24. Потенціал мідного електрода, зануреного в насичений розчин $Cu(OH)_2$ при pH 9,0 і температурі 25^0С, становив 0,065В. Обчислити константу розчинності $Cu(OH)_2$, якщо $E^0_{Cu2+,\ Cu}$=0,34В. (Відповідь: $4,76*10^{-20}$).
25. ЕРС ланцюга $Ag,AgCl/0,1MHCl//Ni(OH)_2нас./Ni$ при 293К становить 659 мВ. Обчислити константу розчинності нікелю (II) гідроксиду. $E_{0,1M\ х.е.}$=0,29 В. (Відповідь: $1,66*10^{-14}$).
26. Скільки мл 0,1 М розчину NaOH треба додати до 100 мл 0,05М розчину $NiSO_4$, щоб потенціал нікелевого електрода, зануреного в цей розчин, змінився на 0,020 В? (Відповідь: 80 мл).
27. Наскільки мВ зміниться потенціал водневого електрода стосовно 0,1 М каломелевого при 298 К , якщо до 50,0 мл 0,1 М розчину HCl долити 20,0 мл 0,2 М розчину NH_3? (Відповідь: на 118 мВ).
28. У розчин $Ba(OH)_2$ занурили водневий і 0,1 М каломелевий електроди. ЕРС цього ланцюга при 293 К становила 1,1060 В. Через цей розчин

пропустили CO_2, який одержали внаслідок розкладання 23,50 г мінералу, що містив $CaCO_3$. ЕРС зменшилася на 4,8 мВ. Розрахувати масову частку $CaCO_3$ в мінералі у %. (Відповідь: 13,02 %).

29. Для визначення концентрації Hal^- в пробі методом потенціометричного титрування склали ланцюг *KCl(нас.)//Hg_2Cl_2/Hg//KHal/Ag*. Побудували криву титрування проби розчином $AgNO_3$ і визначили, що ЕРС в точці еквівалентності дорівнює 0,270В. Визначити, який саме галогенід містився в пробі, якщо $E^0_{Ag+,Ag}$=0,799В? (Відповідь: Cl^-).

34. Розв'язати попередню задачу за умови, що ЕРС в точці еквівалентності дорівнює 0,199В. (Відповідь: Br^-).

35. Потенціал хінгідронного електрода (стосовно 0,1М каломелевого електрода) в 0,01М розчині $HAsO_2$ становить 27 мВ. Обчислити константу кислотності цієї кислоти. $E^0_{X/H2X}$=0,70 В (Відповідь: $2{,}5*10^{-10}$).

36. Обчислити константу нітрат-селективного електрода при температурі 18^0С, якщо його потенціал, виміряний у стандартному 0,1 М розчині KNO_3 стосовно н.к.е., становить 153,6мВ. (Відповідь: -0,096В).

37. ЕРС комірки *F^--селективний електрод/0,01М розчин KF//н.к.е.* становила -206,8 мВ. Пізніше F^--селективний електрод занурили у спеціально підготовлений розчин зубної пасти. ЕРС комірки дорівнювала -211,8 мВ. Якою є концентрація іонів F^- у досліджуваному розчині? (Відповідь: $1{,}8*10^{-3}$М).

38. Наважку 0,3619 г зубної пасти відповідно обробили і розвели водою до 100,0 мл. Відібрали аліквоту 20,0 мл і виміряли потенціал F^--селективного електрода (стосовно н.к.е.). До іншої аліквоти додали *V* мл стандартного розчину KF з концентрацією 0,1 мг/мл. Виконували три паралельні вимірювання і одержали такі дані:

V, мл стандартного KF	-E, мВ		
	перше вимірювання	друге вимірювання	третє вимірювання
0,0	55	54	55
1,0	82	82	83
2,0	94	94	94
3,0	102	103	102
4,0	108	108	109
5,0	112	112	113

Обчислити масову частку F^- у зубній пасті. (Відповідь: 0,0593%).

39. Пеніцилін визначали методом прямої потенціометрії за допомогою іонселективного електрода, мембрана якого – це гель поліакриламіду, іммобілізованого пеніциліном. Для стандартних розчинів пеніциліну одержали такі дані:

$C_{пеніци-ліну}$, М	$1{,}0*10^{-2}$	$2{,}0*10^{-3}$	$1{,}0*10^{-3}$	$2{,}0*10^{-4}$	$1{,}0*10^{-4}$	$1{,}0*10^{-5}$	$1{,}0*10^{-6}$
Е, мВ	220	204	190	153	135	96	80

В яких межах простежується лінійна залежність потенціалу електрода від концентрації пеніциліну? Якою є концентрація пеніциліну у досліджуваному розчині, для якого Е дорівнює 142мВ? (Відповідь: від $2{,}0*10^{-3}$ М до $1{,}0*10^{-5}$ М; $1{,}1*10^{-4}$ М).

40. Для визначення pH за допомогою іонселективного мікроелектрода одержали залежність:

pH	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	9,0	10,0	11,0
Е, мВ	300	240	168	81	35	-92	-168	-235	-279

Перевірити лінійність отриманої залежності. Визначити pH для зразків

1	Томатний сік	167 мВ
2	Водопровідна вода	-27 мВ
3	Кава	122 мВ

(Відповідь: **1)** 3,98; **2)** 6,90; **3)** 4,67).

41. Під час аналізу стічної води гальванічного цеху пробу обробили при нагріванні розчином амонію персульфату для переведення Cr^{3+} у форму $Cr_2O_7^{2-}$ і потенціометрично відтитрували одержаний розчин 0,02830н розчином солі Мора. Одержали такі результати:

$V_{титранта}$, мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	4,6	4,7
Е, мВ	805	815	810	810	805	780	790	565
$V_{титранта}$, мл	4,8	4,9	5,0	5,5				
Е, мВ	545	540	530	515				

Написати рівняння реакцій, побудувати диференційну криву потенціометричного титрування та розрахувати масу Cr у пробі в мг (E_{Cr}=1/6) (Відповідь: 23 мг).

42. Наважку сталі масою 2,5 г розчинили, окислили Cr^{3+} до дихромату і відтитрували потенціометрично 0,0500 М розчином $FeSO_4$. Розрахувати масову частку хрому в сталі (у %) за такими даними:

V_{FeSO4}, мл	0,0	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,0
Е, В	0,650	0,700	0,800	0,820	0,860	0,887	0,885
V_{FeSO4}, мл	37,0	37,5	38,0	38,3	38,4	39,0	43,0
Е, В	0,887	0,885	0,864	0,505	0,485	0,295	0,480

43. Обчислити стрибок потенціометричного титрування (ΔЕ, мВ) для реакції $Ce^{4+}+Fe^{2+}=Ce^{3+}+Fe^{3+}$ з точністю 0,1%, якщо 0,0500 М розчин $FeSO_4$ титрують 0,0500М розчином $Ce(SO_4)_2$ в кислому середовищі, Т=293К. (Відповідь: 492 мВ).

44. Обчислити величину стрибка потенціометричного титрування 0,0200М розчину аміаку 0,1000 М розчином HCl з хінгідронним електродом, якщо точність титрування становить 0,1%. (Відповідь: 132 мВ).
45. Обчислити потенціал хінгідронного електрода в точці еквівалентності при титруванні 0,1000 М розчину HCOOH 0,1000 М розчином NaOH. Електрод порівняння – насичений каломелевий, Т=293К. (Відповідь: -0,028 В).
46. Побудувати криву потенціометричного титрування (у звичайній і диференційній формі) 0,0500 М розчину форміатної кислоти 0,1000 М розчином натрію гідроксиду з водневим електродом при 298 К.
47. Побудувати криву потенціометричного титрування (у звичайній і диференційній формі) 0,0500 М розчину Fe^{2+} 0,1000 М розчином Ce^{4+} в 1,0 М H_2SO_4. Розрахувати потенціал у точці еквівалентності та межі стрибка титрування, якщо точність титрування становить 0,1% і Т=298К. (Відповідь: 1,19 В; 0,507 В).
48. Побудувати диференційну криву потенціометричного титрування 0,0500 М розчину KI 0,0500 М розчином $AgNO_3$ зі срібним електродом і насиченим каломелевим електродом порівняння. Зазначити межі стрибка з точністю титрування 0,1%. (Відповідь: 0,441 В).

5. ЕЛЕКТРОЛІЗ. КУЛОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

5.1. Основи електролізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу і вимірюють кількість електрики, яку витрачають на електрохімічне перетворення речовини. Назва методу пов'язана з одиницею вимірювання електричного заряду – кулоном, Кл.

Електроліз – це розкладання речовини під дією електричного струму. У 1834 р. англійський учений М. Фарадей сформулював два фундаментальні закони електролізу.

Перший закон М. Фарадея – маса речовини, яка виділяється на електроді, прямопропорційна кількості електрики, що проходить через розчин ($m \sim Q$)**.**

Другий закон М. Фарадея – однакові кількості електрики виділяють (осаджують) на електродах різні речовини в кількостях, пропорційних їхнім електрохімічним еквівалентам

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{z1}}{M_{z2}}.$$

Вираз об'єднаного закону Фарадея, який зв'язує в єдину формулу кількість електрики та масу продукту електролізу, виглядає так:

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

де m – маса речовини, яка виділяється на електроді, г; I – сила струму, А; t – час електролізу, с; M – молярна маса речовини, що перетворюється на електроді; n – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; F – постійна (число) Фарадея, що дорівнює ~96500 Кл/моль; Q – кількість електрики, Кл.

Кількість металу, що виділяється на катоді при проходженні 10 Кл електрики в п'ять разів більша, ніж кількість металу при проходженні через розчин 2 Кл електрики.

Число Фарадея – аналітичний стандарт у кулонометрії, є добутком заряду електрона $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл на число Авогадро $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ і становить 96487 Кл/моль (~96500 Кл/моль).

Вимірюючи силу струму або кількість електрики, можна визначити, яка кількість речовини вступила в реакцію на електроді, якщо, звичайно, ця реакція стехіометрична. За формулою можна оцінити і чутливість методу: оскільки сучасні прилади дають змогу вимірювати струми порядку 10^{-9} А і нижчі, то кулонометричним методом можна визначати нанограмові кількості речовин.

Кількість грамів елемента речовини, яка виділяється на електроді при проходженні 1 кулона електрики – це електрохімічний еквівалент елемента

$$k = \frac{M}{nF},$$

де k – електрохімічний еквівалент елемента.
Електрохімічний еквівалент, наприклад, Аргентуму дорівнює

$$\frac{107{,}88}{96494 * 1} = 0{,}001118 \text{ г.}$$

5.1.1. Гальванічний елемент і електролітична комірка

Треба чітко розрізняти два основні види електрохімічної комірки: *гальванічний елемент і електролізер*. Хімічні реакції, які відбуваються у гальванічному елементі, зумовлюють електричний струм.

Другий тип електрохімічної комірки – електролітична комірка (чарунка, електролізер). Хімічна реакція відбувається в ній при накладанні зовнішньої напруги, тому окремі електродні реакції і сумарна реакція електродного процесу, яка проходить в електро-

лізері, мають протилежний напрям до самочинної реакції гальванічного елемента (якщо вона є).

У гальванічному елементі і в електролітичній комірці катод – це електрод, на якому проходить процес відновлення, а анод – електрод, де відбувається процес окиснення.

Звертаємо увагу – анод від'ємно заряджений електрод у гальванічному елементі і додатно заряджений в електролітичній комірці. Катод, навпаки, додатно заряджений в гальванічному елементі і від'ємно – в електролітичній комірці.

Протікання струму через комірку спричиняє відхилення системи від рівноважного стану. Причини цього такі:

- внаслідок внутрішнього опору комірки між електродами відбувається омічний спад напруги;
- кінетичні утруднення окремих електродних реакцій зумовлюють явище перенапруги;
- через проходження електролізу концентрації речовин у приелектродному шарі можуть відрізнятися від рівноважних.

Зміна напруги комірки внаслідок кінетичних утруднень електродних реакцій називається *поляризацією*. Головна причина поляризації – необоротність процесів на електродах під час електролізу. Поляризацію (Р) можна визначити як різницю потенціалів того самого електрода при протіканні струму через комірку E_I і без нього E_0

$$P = E_I - E_0.$$

Потенціал електрода за відсутності струму E_0 називають також *потенціалом спокою*. Експериментально виміряний потенціал спокою лише у рідкісних випадках (наприклад, для срібного електрода) збігається з теоретичним рівноважним значенням $E_{рівн}$. Різниця між потенціалом електрода при протіканні струму і рівноважним потенціалом, розрахованим за рівнянням Нернста, називається *перенапругою*

$$П = E - E_{рівн}.$$

Отож, поняття поляризація і перенапруга – не тотожні, проте характеризують, по суті, те саме явище.

Розрізняють різні типи перенапруги. Два головні типи перенапруги, концентраційну та кінетичну (активації), можна врахувати.

Концентраційна перенапруга виникає в тому випадку, коли швидкість відновлення (окиснення) на електроді є більшою, ніж швидкість підведення реагуючих частинок до електрода. Приелектродний шар збіднюється реагучими частинками, їхня концентрація відрізняється від концентрації в об'ємі розчину.

Приклад. При електроосадженні міді з 10^{-3} М розчину концентрація іонів Cu^{2+} в приелектродному шарі становить $\approx 10^{-5}$ М. Розрахувати концентраційну перенапругу ($E_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}345$ В).

Потенціал електрода обчислюємо за рівнянням Нернста для концентрації іонів Cu^{2+} в приелектродному шарі

$$E_{рівн} = 0{,}345 + \frac{0{,}059}{2}\lg 10^{-3} = 0{,}345 - 0{,}088 = +0{,}257 \text{ В}.$$

Оскільки відбувається концентраційна поляризація, то істинне значення E

$$E = 0{,}345 + \frac{0{,}059}{2}\lg 10^{-5} = 0{,}345 - 0{,}148 = +0{,}197 \text{ В}.$$

Концентраційна перенапруга дорівнює

$$П = E - E_{рівн} = 0{,}197 - 0{,}257 = -0{,}059 \text{ (В)};$$

Концентраційну перенапругу можна зменшити або усунути інтенсивним перемішуванням розчину, зменшенням густини струму.

Якщо концентраційної перенапруги немає, то відбувається перенапруга активації, яка пов'язана з повільною електрохімічною стадією (реакцією перенесення заряду). Тобто, перенапруга активації потрібна для подолання активаційного бар'єра гетерогенної

електрохімічної реакції. Перенапруга активації залежить від природи електрода, стану його поверхні, густини струму, температури та інших чинників. З'ясовано, що на гладкому електроді перенапруга більша, ніж на шершавому, а перенапруга виділення металів значно менша, ніж при виділенні газів. У випадку газуватих продуктів електролізу додатковий ефект спричинений уповільненістю стадії утворення двоатомних молекул газів. У табл. 5.1 наведено значення перенапруги виділення водню та кисню в різних умовах.

Таблиця 5.1

Перенапруга виділення водню та кисню, В

Густина струму, $А/см^2$	Водень		Кисень	
	гладка Pt	платинована Pt	гладка Pt	платинована Pt
0,001	0,024	0,015	0,72	0,40
0,01	0,068	0,030	0,85	0,52
0,1	0,29	0,041	1,28	0,64
1,00	0,68	0,048	1,49	0,77

Отож, перенапруга активації змінюється в широкому діапазоні значень: від дуже малих у випадку осадження металів на гладкій поверхні електрода, переважно платині, до значень у декілька десятих вольта при виділенні газів на електроді.

Перенапруга може бути на обох електродах і це зумовлює виникнення додатнішого потенціалу окиснення на аноді та від'ємнішого потенціалу на катоді. Отже, П – має додатний ($+П_а$) і від'ємний знаки ($-П_к$).

Не всі види поляризації та перенапруги треба розглядати як негативні, небажані явища. Адже лише завдяки поляризації електродів можливий вольтамперометричний метод аналізу!

Найменше значення прикладеної ззовні напруги, при якій за таких умов починається електроліз, називають *потенціалом розкладання*. Зовнішній потенціал розкладання *прикладають у напрямі протилежному самочинній ЕРС* гальванічного елемента. Потенціал розкладання завжди більший від електрорушійної сили гальванічного елемента, утвореного електродами системи, в якій

відбувається електроліз. Це є наслідком дії перенапруги П і власного опору комірки R

$$E_{розкл}=(E_а+П_а)-(E_к-П_к)+iR,$$

де $E_а$, $E_к$ – рівноважні потенціали анода та катода, які можна розрахувати за рівнянням Нернста; $П_а$, $П_к$ – перенапруга на аноді та катоді, В; і – сила струму, А ; R – опір комірки, Ом.

Добуток iR має порівняно мале значення, характеризує падіння напруги, зумовлене опором електролітичної комірки і називається *омічним спадом напруги* електролізера (або *омічний стрибок потенціалу*).

Електродні реакції в електрохімічній комірці. Якщо у водний розчин купруму (II) хлориду, наприклад, опустити два платинові електроди, і з'єднати їх із джерелом струму (гальванічним елементом), то на електроді, який зв'язаний з від'ємним полюсом гальванічного елемента, буде відбуватися реакція відновлення $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ і він буде катодом.

Другий платиновий електрод з'єднаний з додатним полюсом і на ньому відбувається реакція окиснення $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$, виділяється вільний хлор (Cl_2). Електрохімічне окиснення та відновлення характеризується переходом електронів від однієї речовини (іона, нейтрального атома, молекули) до іншої.

Процес відновлення іонів і осадження їх електролізом на катоді (катодний процес) можна виразити загальним рівнянням

$$Me^{n+} + ne \rightarrow M,$$

де n – ступінь окиснення іонів. Якщо розчин містить одночасно іони металу з різними ступенями окиснення, то їх можна відновити на катоді до нижчого ступеня окиснення, $Me^{n+} + me \rightarrow M^{(n-m)+}$, не виділяючи на катоді, наприклад, $Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{2+}$, $Cu^{2+}+e+3Cl^- \rightarrow \rightarrow CuCl_3^{2-}$, згодом, змінивши умови, виділити до металу $M^{(n-m)+} + pe \rightarrow Me^0$.

Варто зауважити, що дуже незначна частина іонів (аніонів) окиснюються на аноді до вільних елементів, наприклад, галогенід іони. Гідроксил іони розряджаються на аноді, утворюючи кисень і

воду: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + e$. За такою самою схемою окиснюються на аноді усі кисневмісні аніони ($SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}$ тощо).

Залежно від умов експерименту на аноді можуть відбуватися різні реакції окиснення. Зокрема, можливі такі випадки.

1. Якщо проводити електроліз купруму(II) сульфату з водного розчину з використанням двох мідних електродів (катода та анода). На катоді відбувається виділення міді $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu^0$, а на аноді – обернений процес – перехід іонів купруму у розчин $Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$;
2. Якщо проводити електроліз галогенідів з використанням срібного анода, то проходять реакції:

$$Ag - e \rightarrow Ag^+;$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl.$$

Іони срібла, які утворюються в процесі окиснення, сполучаються з іонами галогеніду в розчині, утворюють малорозчинну сполуку аргентум галогеніду (наприклад, AgCl) – обидві реакції зображені спільним рівнянням $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + e$. Так визначають галогеніди.

3. Іони металів можуть окиснюватися на аноді до вищих ступенів окиснення і виділятися на ньому у вигляді оксидів. Це притаманно таким полівалентним елементам як плюмбум, манган, молібден, уран. Наприклад,

$$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e;$$

$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+.$$

Сумарна реакція для електролітичного визначення плюмбуму $Pb^{2+}+2H_2O \rightarrow PbO_2+4H^++2e$.

На електроді може відбуватися більше, ніж одна електродна реакція. Для прикладу розглянемо електроліз розчину Zn^{2+} в 1 М HCl з використанням гладких платинових електродів. На аноді можливі такі реакції:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2;$$

$$6H_2O - 4e \rightarrow O_2(\text{газ}) + 4H_3O^+.$$

Окиснення води до кисню відбувається при менш додатному анодному потенціалі, ніж окиснення Cl^- до Cl_2

$$E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36 \text{ В};$$

$$E^0_{H_2O/O_2, 4H_3O^+} = 1{,}23 \text{ В } ([H_3O^+]=1 \text{ М}).$$

Проте перенапруга виділення кисню на платиновому електроді становить 0,4–0,5 В, а перенапруга окиснення хлориду мінімальна. Тому на аноді відбувається окиснення хлориду.

У лужних розчинах кисень на аноді виділяється при менш додатних потенціалах. Наприклад, при pH=7,

$$E = 1{,}229 + \frac{0{,}059}{2} \lg[H^+]^2 = 1{,}229 + 0{,}059 \lg 10^{-2} = 1{,}229 - 0{,}413 = 0{,}81 \text{ В}.$$

На катоді можуть відбуватися такі реакції відновлення:

$$H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2(\text{газ}) + OH^-, \qquad E^0 = 0{,}00 \text{ В } ([H^+]=1 \text{ М}).$$

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn \text{ (тв)} \qquad E^0 = -0{,}67 \text{ В}.$$

Іони гідроксонію відновлюються до газуватого водню при менш від'ємному катодному потенціалі, ніж потенціал осадження металу (Zn). Якщо перенапруга водню на платині 0,3–0,4 В, то на катоді проходить реакція $H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2(\text{газ}) + OH^-$.

Отож, у сильнокислому середовищі (1 М HCl) при електролізі розчину Zn^{2+} на електродах відбуватимуться такі реакції:

на катоді $H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2(\text{газ}) + OH^-$,

на аноді $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$.

Проте цинк можна осадити з лужного розчину на платиновому катоді, оскільки в таких умовах концентрація іонів гідрогену дуже мала і водень виділяється при негативніших потенціалах

$$H_3O^+ + 2\,\bar{e} \rightarrow H_2\,(\text{газ}) + OH^-,\ E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}00\ \text{В}\ ([H^+]=1\ \text{М}),$$

а при pH = 10 ($[H^+]=10^{-10}$ моль/л) потенціал, відповідно, дорівнює

$$E_{2H^+/H_2} = 0{,}00 + 0{,}059\lg 10^{-10} = -0{,}59\ \text{В}.$$

У лужному розчині перенапруга виділення водню незначна навіть при від'ємнішому потенціалі, ніж – 0,59 В.

На аноді відбувається виділення кисню (E=1,229, $[H^+]=1$ М), перенапруга його виділення значна, тому анодний потенціал додатніший за 1,23 В (на 0,4–0,5 В).

Конкуруюча реакція виділення газуватого водню обмежує використання електроосадження для аналітичного розділення. З кислих розчинів можливе осадження металів, які відновлюються при додатніших потенціалах порівняно з виділенням водню.

5.2. Основні принципи кулонометрії

Закони електролізу покладено в основу кулонометричного методу аналізу, в якому вимірюють кількість електрики *Q*, що витрачається в процесі електрохімічної реакції. За технікою виконання кулонометричний аналіз поділяють на **потенціостатичну кулонометрію** (або кулонометрію при контрольованому потенціалі, коли потенціал робочого електрода залишається сталим протягом усього часу електролізу або змінюється за певним законом) та **амперостатичну або гальваностатичну кулонометрію** (кулонометрію при постійному значенні сили струму в процесі електролізу).

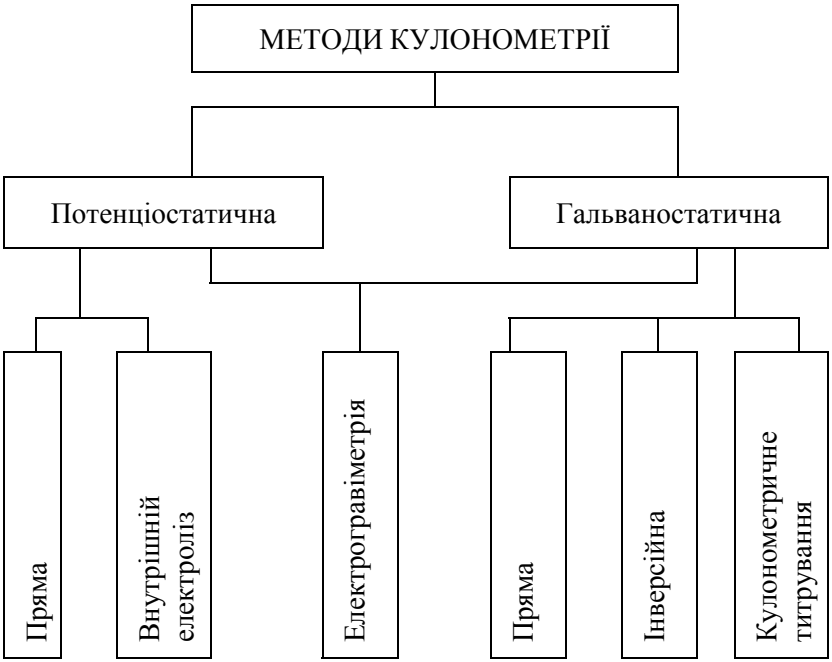


Рис. 5.1. Класифікація кулонометричних методів аналізу

До потенціостатичної кулонометрії належать пряма потенціостатична кулонометрія і метод внутрішнього електролізу. Електроліз при контрольованому потенціалі використовують переважно для електрохімічного розділення металів. Гальваностатична кулонометрія об'єднує пряму гальваностатичну кулонометрію, інверсійну гальваностатичну кулонометрію та кулонометричне титрування.

Різновидом кулонометрії є електрогравіметрія, яка реалізується в обох варіантах – гальваностатичному та потенціостатичному.

Залежно від електрохімічних процесів, які відбуваються у розчині, розрізняють два головні методи кулонометрії: **пряму**

кулонометрію і непряму, вторинну або **кулонометричне титрування** (рис. 5.1).

Нехай на робочому електроді відбувається одна з реакцій

$$A + ne \rightarrow B - \text{ електровідновлення},$$

$$B - ne \rightarrow A - \text{елекроокиснення}.$$

Вимірюючи кількість електрики, затрачену на ці реакції, і, знаючи n і M речовин A і B, можна безпосередньо визначити їхню масу – це **пряма кулонометрія**.

Пряма кулонометрія – метод, у якому визначувана речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню на електроді.

Уявимо випадок, коли визначувана речовина не перетворюється на електроді, тобто є неелектроактивною. Тоді в її розчин вносять речовину, здатну за певних умов електроокиснюватися чи електровідновлюватися

$$D - me \rightarrow Z \text{ (окиснення)},$$

$$Z + me \rightarrow D \text{ (відновлення)}.$$

Продукт електродної реакції взаємодіє з визначуваною речовиною. Тоді кількість електрики, затраченої на утворення продуктів Z або D, еквівалентна вмісту визначуваної речовини в розчині. Її масу легко обчислити з рівняння реакції з електрогенерованими Z чи D. Це спосіб **непрямої кулонометрії**. Отож, метод **кулонометричного титрування** ґрунтується на реакції визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом. У непрямих методах визначення кількості речовини зумовлене проходженням двох реакцій: електрохімічної та хімічної. В електрохімічній реакції генерується титрант, який вступає у хімічну реакцію з визначуваним компонентом в об'ємі розчину.

Кожен з цих методів і техніка їхнього виконання мають свої особливості, переваги та недоліки, але у всіх цих методах без винятку треба дотримуватися таких обов'язкових умов.

1. Забезпечити 100% вихід за струмом (високу ефективність струму). Це означає відсутність побічних реакцій, тобто струм повинен витрачатися тільки на одну електрохімічну реакцію. Тільки за такої умови можна використовувати закон Фарадея для розрахунку кількості визначуваної речовини.

2. Обов'язково повинен бути надійний спосіб визначення "кінця" електрохімічної реакції, як у прямій кулонометрії, так і в кулонометричному титруванні.

3. Треба точно визначити витрачену кількість електрики для обчислення за законом Фарадея маси речовини, яка електрохімічно прореагувала на електроді.

Вихід за струмом (η) – це відношення маси речовини, яка виділяється на електроді в процесі електролізу, до розрахованої теоретично за законом Фарадея

$$\eta = \frac{m}{m_{теор}} * 100\% .$$

Тут m – маса речовини, яка практично виділилась на електроді при електролізі; $m_{теор}$ – теоретично розрахована за законом Фарадея маса речовини.

Відхилення виходу за струмом від 100 % може бути зумовлене побічними процесами: розкладанням води, відновленням або окисненням домішок, участю матеріалу електрода в електрохімічній реакції тощо. Тому треба експериментально підібрати умови електролізу – pH розчину, матеріал електрода, розчинник, фоновий електроліт тощо, щоб забезпечити 100 % вихід за струмом.

Для забезпечення 100% ефективності струму потрібно, щоб досліджуваний розчин не містив інших електроактивних речовин, які здатні окиснюватися або відновлюватися при вибраних значеннях потенціалу робочого електрода. Перед тим як вибрати потенціал робочого електрода, спочатку треба зняти поляризаційні криві i – f(E) (густина струму – потенціал) всіх наявних у розчині речовин. Припустимо, що водний розчин містить лише розчинну

редокс А/В систему. Згідно з кривими i=f(E) (рис. 5.2) для цих компонентів при підтримуванні постійного потенціалу робочого електрода, який відповідає E_2, можна кількісно відновити А до В, продовжуючи електроліз до того часу, доки *i* не дорівнюватиме залишковому струмові. При потенціалі E_1 відбуватиметься окиснення В до А. Залежно від потреб аналізу вибирають потенціал електролізу E_1 чи E_2.

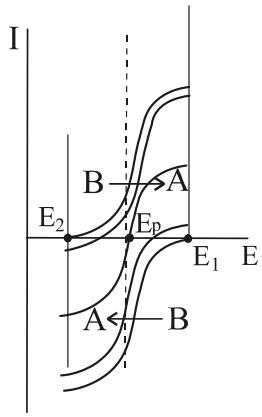


Рис. 5.2. Поляризаційні криві i – f(E) для редокс пари А/В

Всі сторонні компоненти за змогою відокремлюють або ж зв'язують у комплекс (маскують). Часто змінюють кислотність середовища та інші фактори. Не завжди є потреба усувати вплив сторонніх компонентів. Якщо поляризаційні криві для визначуваної речовини і для сторонніх компонентів розміщені далеко одна від одної, то спочатку можна провести електроліз сторонніх іонів при потенціалі, який відповідає області їхнього граничного струму, (тобто переделектроліз для усунення впливу сторонніх іонів), а потім, фіксуючи потенціал електрода, при якому відбуваються електроперетворення визначуваних речовин,виміряти кількість електрики, яка витрачена на їхнє повне відновлення чи окиснення.

5.2.1. Потенціостатична кулонометрія

Метод потенціостатичної кулонометрії ґрунтується на контролі потенціалу робочого електрода і підтриманні його постійного значення протягом усього часу електролізу. Сила струму поступово зменшується, оскільки концентрація визначуваного компонента безперервно понижується. Експериментальна залежність сили струму i_τ від часу електролізу τ при постійному значенні потенціалу робочого електрода (при забезпеченні 100% ефективності

електролізу) виражається кінетичним рівнянням першого порядку й описується експоненціальною кривою (рис. 5.3)

$$i_\tau = i_0 e^{-k\tau},$$

де i_τ – сила струму в момент τ, А; i_0 – сила струму при $\tau = 0$; τ – час електролізу, с; k – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює

$$k = \frac{DS}{V\sigma}.$$

Тут D – коефіцієнт дифузії; S – площа поверхні електрода; V – об'єм розчину; σ – товщина дифузійного шару. Отож, величина k залежить від співвідношення S/V, бо D і σ – постійні величини. Тобто, k тим більше, чим більше співвідношення поверхні електрода (S) до об'єму (V) розчину в електролізері. Тому варто застосувати електроди з великою поверхнею і малі об'єми розчину, що сприятиме збільшенню швидкості електролізу. Скорочення часу електролізу можна досягнути збільшенням швидкості перемішування, бо при цьому зменшується σ і збільшується надходження речовини до поверхні електрода.

З рівняння видно, що $i \to 0$, коли τ зростає до безконечності. Насправді, при безконечно довгому проведенні електролізу сила струму при досягненні деякого малого значення i_τ перестає зменшуватися і залишається постійною. Це залишковий струм, який зумовлений електроперетворенням домішок інших деполяризаторів (O_2, H_3O^+). Електроліз вважається закінченим, коли сила струму не змінюється протягом певного часу. Тому немає потреби доводити i=0, а можна для забезпечення певної точності визначення порядку

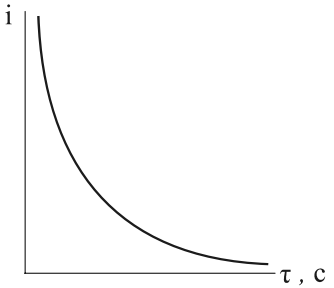


Рис. 5.3. Залежність сили струму від часу електролізу у потенціостатичній кулонометрії

1–0,1% закінчити електроліз при $i_\tau = 0{,}01 i_0$, або $i_\tau = 0{,}001 i_0$. Практично електроліз закінчують, коли $i_\tau = 0{,}001$ від початкової величини (i_0), тоді похибка не перевищує 0,1%.

Теоретично закінчення електролізу ($C = 0$, $i = 0$) досягається через безконечний час і кількість електрики в цьому випадку визначають як

$$Q = \int_0^\infty i dt .$$

Селективність визначення залежить від вибору потенціалу електрода, при якому відбувається електрохімічна реакція у присутності сторонніх речовин. Її можна підвищити, підтримуючи з високою точністю потенціал електрода. Оптимальні умови проведення електролізу визначають з кривих струм-потенціал (поляризаційних кривих). Для створення якомога більшого струму потенціал електрода вибирають так, щоб він відповідав ділянці граничного дифузійного струму. Точність кулонометричних визначень при контрольованому потенціалі визначається точністю вимірювання кількості електрики, потрібної для повного окиснення чи відновлення визначуваної речовини

$$Q = Q_{заг} - Q_{залиш},$$

де $Q_{заг}$ – кількість електрики, виміряна у процесі електролізу; $Q_{залиш}$ – кількість електрики, яка витрачається на електроліз домішок. Якщо $Q_{залиш}$ не можна знехтувати, то точність визначення залежить від відтворюваності цієї величини. Концентрація речовини, визначена за допомогою потенціостатичної кулонометрії, ближча до її істинної концентрації у розчині, ніж у випадку гальваностатичної кулонометрії. Це пояснюється тим, що в умовах потенціостатичної кулонометрії потенціал електрода можна підтримувати так, щоб побічні реакції не відбувались. У гальваностатичній кулонометрії цього важко досягти.

Методом прямої кулонометрії при постійному потенціалі робочого електрода можна провести електролітичне осадження металів (наприклад, срібла), аналізувати суміші окисників чи

відновників. Нехай B і D компоненти суміші: B – ne →A і D – me →Z. Якщо B окиснюється при менш додатному потенціалі робочого електрода, ніж D, то, підтримуючи потенціал електрода до завершення першої реакції в межах a-b, можна визначити компонент суміші B. Надавши електроду позитивніший потенціал в межах c-d, можна визначити сумарну кількість обох компонентів суміші, оскільки відбуватиметься одночасне окиснення B і D.

Прямою потенціостатичною кулонометрією визначають елементи, які можуть існувати у розчині більше, ніж в одному ступені окиснення. Наприклад, арсен можна визначати кулонометрично за реакцією окиснення H_3AsO_3 до H_3AsO_4 на платиновому аноді. Аналогічно можна визначати Fe(II), окиснюючи його до Fe(III), Ce(IV) – до Ce(III) тощо.

У кулонометрії як робочий електрод успішно використовують ртутний катод. Описані методи визначення Pb у присутності Cd; Cu у присутності Bi; Ni у присутності Co з використанням ртутного катода. Методом потенціостатичної кулонометрії можна визначати й органічні речовини. Наприклад, трихлорацетатна і пікринова кислоти відновлюються на ртутному катоді при відповідному контрольованому потенціалі

$$Cl_3CCOO^- + H_3O^+ + 2e \rightarrow Cl_2CCOO^- + H_2O + Cl^-.$$

Варто зазначити, що при контрольованому потенціалі можлива і непряма кулонометрія. Так можна визначити комплексон III. Анодним окисненням ртутного електрода отримують Hg^{2+}, який взаємодіє з H_2Y^{2-}. Причому Hg у присутності комплексону III окиснюється легше (при від'ємніших потенціалах), ніж без нього, внаслідок зв'язування продукту окислення Hg^{2+} у міцний комплекс HgY^{2-}. Сумарна рекція

$$Hg + H_2Y^{2-} + 2H_3O - 2e \rightarrow HgY^{2-} + 2H_3O^+.$$

Оскільки електрохімічна реакція окислення Hg при цьому потенціалі обмежена швидкістю перенесення до електрода молекул комплексона III, то при повному зв'язуванні H_2Y^{2-} в комплекс

HgY^{2-} струм у колі прямує до нуля. Тому визначення комплексону III можливе. Практично непряму кулонометрію з генерацією титранту застосовують переважно у гальваностатичному варіанті.

Важливим прикладом застосування методу потенціостатичної кулонометрії є визначення малих кількостей кисню в газах і розчинах. Роль катода виконує губчастий срібний електрод, одночасно він є і барботером. Це дає змогу одержати малі бульбашки аналізованого газу і одночасно кількісно відновити кисень усередині пор

$$O_2(\text{газ}) + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-.$$

Анод – кадмієва пластинка, на якій відбувається реакція

$$Cd_{(\text{тв})} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Cd(OH)_{2(\text{тв})} + 2e.$$

Тут утворюється гальванічний елемент, тому немає потреби накладати на електролізер зовнішню ЕРС. Струм, який виникає в електролізері, проходить через стандартний опір, зменшення напруги на якому записують за допомогою самописця (мВ). Концентрацію визначають за кількістю електрики. Визначення кисню можливе в інтервалі 10^{-4} – 1%.

5.2.2. Гальваностатична кулонометрія

Метод гальваностатичної кулонометрії ґрунтується на вимірюванні часу електролізу при постійному струмі. Величину струму в гальваностатичній кулонометрії підтримують постійною з точністю до ±0,1%. Кількість електрики визначають за рівнянням $Q=it$. Короткі проміжки часу вимірюють за допомогою осцилографа або електронного секундоміра (точність 0,001 с).

Метод має обмежене застосування, оскільки придатний лише для визначення речовин, які перебувають на електроді в твердому стані (метали, оксиди, малорозчинні солі). Справді, якщо компоненти редокс пари A/B перебувають у розчині, то при анодному окисненні B - ne →A зі зменшенням концентрації B потенціал

зростатиме і настане момент, що одночасно з окисненням B відбуватиметься сторонній процес окиснення, наприклад, окиснення води. При повному перетворенні B весь струм буде витрачатися на окиснення води. Тому немає змоги забезпечити 100% вихід за струмом для потрібної реакції. Хоча можна якоюсь хімічною чи електрохімічною реакцією зафіксувати момент завершення окиснення B, проте не вдається визначити частку електрики, затрачену на окиснення B. Усе зазначене залишається правильним і для катодного процесу $A + ne \rightarrow B$.

Якщо визначувана речовина є на електроді у твердому стані, то процес спрощується. Тверді речовини не мають граничного струму. Нехай впродовж електролізу на аноді окиснюється метал до повного його розчинення (рис. 5.4, *а*). Після цього струм, який підтримується постійним, зумовить нову анодну реакцію за рахунок окиснення іншої твердої фази (якщо така є на електроді), або самого електрода (якщо він електроактивний, наприклад, срібло), або відновників, які є в розчині, або, нарешті, розчинника – води. У процесі анодного розчинення металу потенціал електрода порівняно мало змінюється внаслідок зростання концентрації іонів розчиненого металу згідо з рівнянням Нернста. Як тільки на електроді виникне інша електрохімічна реакція, то простежується стрибок потенціалу, і тим більший, чим більша різниця формальних потенціалів двох редокс пар. Отож, для фіксації моменту завершення реакції достатньо простежитити за потенціалом робочого електрода у часі і припинити струм електролізу при настанні стрибка потенціалу. Так можна диференційно визначити кілька речовин, якщо вони є у твердому стані на електроді, а потенціали їхнього анодного розчинення достатньо різняться ($\geq$ 0,3B залежно від кількості електронів n, які беруть участь в окиснювально-відновних реакціях).

Усі ці висновки залишаються правильними і для визначення оксидів металів (PbO, PbO_2, MnO_2) і малорозчинних сполук ($AgCl$), коли використовують катодні струми їхнього відновлення

(рис. 5.4, *б*). Можливе не лише диференційне визначення суміші різних оксидів, а й послідовне відновлення того самого оксиду, якщо для металу характерні декалька ступенів окиснення.

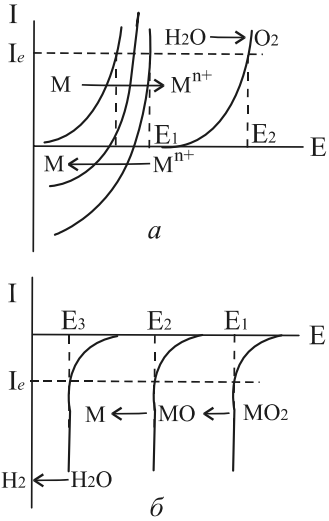


Рис. 5.4. Зміна поляризаційних кривих під час анодного розчинення електроактивного металу (*а*) і відновлення електроактивного оксиду металу MO_2, який є у твердій фазі на робочому електроді (*б*)

Очевидно, що кулонометрія при контрольованій силі струму має меншу селективність порівняно з кулонометрією при постійному потенціалі, оскільки в певний момент часу може відбуватися реакція за участю сторонньої речовини (фонового електроліту, розчинника тощо).

Метод дає змогу вимірювати дуже малі кількості електрики з великою точністю. При струмі електролізу $i=10^{-6}$А можна визначити 10^{-11} моль/л речовини, що еквівалентно $\sim 10^{-9}$ г. Проте правильність визначень обмежена значенням виходу за струмом.

Метод прямої гальваностатичної кулонометрії використовують для визначення товщини металічних покрить, оксидних плівок і плівосолей (AgCl) тощо. Гальваностатичну кулонометрію можна використати і в інверсійному варіанті, якщо попередньо виділити речовину на електроді, а потім анодно або катодно її перетворити.

5.2.3. Кулонометричне титрування

Метод кулонометричного титрування ґрунтується на взаємодії визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом. У процесі

кулонометричного титрування визначувана речовина реагує з титрантом, який одержують на електроді у результаті електрохімічної реакції. Такий титрант називають *електрогенерованим*, а електрод, на якому він утворюється, – *генераторним*.

Якщо визначувана речовина А неелектроактивна, то у досліджуваний розчин вносять досить значну кількість електроактивного допоміжного реагенту В (А : В = 1 : 1000), який здатний, наприклад, відновлюватись на катоді. Під дією струму, що підтримується сталим (i=const), на катоді відбувається електрохімічна реакція

$$B + e \rightarrow C.$$

Проміжний реагент С еквівалентно реагує з визначуваним компонентом А з утворенням, наприклад, малорозчинного осаду

$$C + A \rightarrow AC\downarrow .$$

Сумарна реакція $B + A + e \rightarrow AC\downarrow$.

Отже, вся кількість електрики еквівалентна кількості утвореного осаду та вмісту речовини А в розчині. На відміну від звичайного індикаторного титрування, потрібну кількість речовини С як титранта не додають краплями до досліджуваного розчину, а одержують у розчині електролізом іншої речовини (В).

У випадку, коли визначувана речовина електроактивна, в досліджуваний розчин вносять також другу електроактивну речовину В (допоміжний реагент). При заданому значенні i_e (i_e=const), якщо $i_e > i_d$ речовини А, в електродній реакції одночасно беруть участь речовини А і В, відповідно до рівнянь $A \rightarrow C + e$ і $B \rightarrow Д + e$. Якщо допоміжний реагент підібрати так, що продукт його електродної реакції Д (проміжний реагент) хімічно взаємодіятиме з С за типом окиснювально-відновної реакції, то в розчині одночасно відбувається хімічна реакція $A + Д \rightarrow C + B$, а сумарна реакція $A \rightarrow C + e$. Отже, вся речовина А електрохімічно перетворюється у С, а допоміжний реагент не бере участі у реакції, хоча, насправді, лише частина речовини А безпосередньо

окиснюється реагентом Д. У результаті кількість електрики еквівалентна вмісту речовини А у розчині.

Під час електролізу незалежно від того, чи участь у ньому бере безпосередньо визначувана речовина чи допоміжний реагент, на кожен заряд одного іона витрачається один електрон. Отже, у кулонометрії реагентом-титрантом фактично є ***електрони***.

Для вибору оптимальних умов електрогенерації титранту і для одержання інформації про електродний процес використовують вольт-амперні криві i=f(E) (поляризаційні криві). За ними знаходять значення густини струму (i_0) – у відсутності і в присутності (i) допоміжного реагенту, з якого генерується титрант, і розраховують ефективність струму генерації титранту ($К_{ген}$) при відповідному потенціалі за формулою:

$$К_{ген} = \frac{i - i_0}{i} \cdot 100\%.$$

На рис. 5.5 показано поляризаційні криві та схему розрахунку $К_{ген}$.

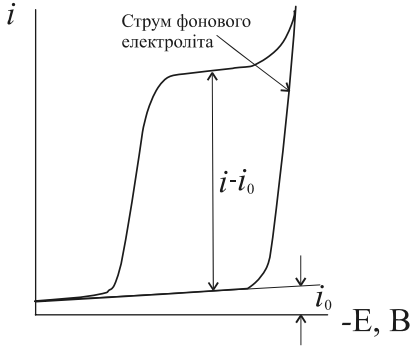


Рис. 5.5. Схематичне зображення розрахунку ефективності струму генерації титранту

Щоб скоротити час електролізу, у кулонометричному титруванні струм електролізу вибирають достатньо великим так, щоб $i_e > i_d$,. В електролізер вводять надлишок допоміжного реагенту (1000-кратний і більше), з якого одержують титрант. Допоміжний

реагент у кулонометричному титруванні є ще й буфером, який протидіє зміщенню електродного потенціалу, щоб не почалися інші електрохімічні процеси, продукти яких не взаємодіють з визначуваною речовиною, оскільки це призвело б до перевитрат кількості електрики. Якщо електрод виготовлено з металу, що окиснюється, то він сам може бути джерелом електрогенерованого титранту (наприклад, Ag, Hg електроди).

Є два способи одержання електрогенерованого титранту: з внутрішньою і зовнішньою генерацією титранту. Переважно використовують внутрішню генерацію титранту, коли титрант одержують безпосередньо в електролізері для титрування. Внутрішню генерацію титранту найчастіше використовують для визначення слідових вмістів речовини. Електрогенерацію титранту можна проводити і поза досліджуваним розчином (зовнішня генерація). Особливо цей вид генерації потрібний у випадку, коли умови електрогенерації титранту з 100% виходом за струмом не відповідають умовам кількісної його взаємодії з визначуваною речовиною. Тоді титрант генерують в окремому електролізері, порціями вводять його в комірку для титрування, в якій відбувається хімічна реакція і визначають момент еквівалентної взаємодії. Перевага методу зовнішньої генерації – можливість вибирати електроліт, який забезпечує ефективний перебіг електродної реакції, незалежно від складу розчину проби.

Оптимальне значення забезпечення 100% ефективності струму генерації знаходять із серії залежностей К – і (рис. 5.6) для різних концентрацій допоміжного реагенту, складу фонового електроліта, pH середовища, температури, матеріалу електрода тощо.

У знайдених умовах проводять кулонометричне титрування стандартних розчинів визначуваної речовини при різних значеннях густини струму. Одержані дані використовують для знаходження ефективності кулонометричного титрування ($К_{тит}$). Цей параметр розраховують як частку від ділення

$$K_{тит} = Q_{теор}/Q_{експ},$$

де $Q_{теор}$ – теоретична величина, яку розраховують для відомої кількості визначуваного компонента; $Q_{експ}$ – кількість електрики, реально затрачена на кулонометричне титрування тієї самої кількості визначуваної речовини.

Рис. 5.6. Залежність ефективності струму генерації титранту від густини струму

За правильно вибраних умов титрування $K_{тит}$=100%. Для усунення побічних реакцій, які зменшують $K_{тит}$, треба використовувати фонові електроліти та розчинники, звільнені від електроактивних речовин, розділяти катодний і анодний простори електролізера, а також створювати інертну атмосферу в процесі електролізу.

Джерелом помилок у кулонометричному титруванні можуть бути зміна струму в процесі електролізу, відхилення від 100% виходу за струмом, помилки вимірювання сили струму та часу електролізу, а також індикаторна помилка, зумовлена незбіганням точки еквівалентності та кінцевої точки титрування. Тому потрібно мати надійний спосіб фіксації кінцевої точки титрування. З цією метою використовують візуальні (індикатори) та інстру-ментальні методи. Найчастіше для індикації кінцевої точки титрування використовують амперометричні та потенціометричні методи,

зокрема, іонселективні електроди та метод з двома поляризованими електродами. Використовують також і спектрофотометрію.

5.2.4. Використання методу кулонометричного титрування

У кулонометричному титруванні можна використовувати чотири типи хімічних реакцій: протолітичні, осадження, комплексоутворення, окиснювально-відновні. Вимоги до реакцій у кулонометричному титруванні аналогічні до інших методів титриметрії: реакція повинна відбуватися до кінця і не ускладнюватись побічними явищами.

Сильні та слабкі протоліти можна відтитрувати з високою точністю електрогенерованими гідроксид- та гідроксоній-іонами. Найчастіше використовують внутрішню генерацію титранту на платиновому катоді (гідроксид-іони) чи аноді (гідроксоній-іони)

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (К)};$$

$$6H_2O - 4\,\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ \text{ (А)}.$$

Катод і анод треба ізолювати відповідною діафрагмою, щоб усунути взаємний вплив генерованих іонів гідроксиду та гідроксонію.

Електродні реакції супроводжуються хімічною реакцією $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$. Поява надлишку іонів OH^- (чи H_3O^+) після закінчення цієї реакції виявляється будь-яким методом індикації pH розчину (візуально, використовуючи кислотно-основні індикатори або потенціометрично pH-метром).

Генеровані на срібному та ртутному аноді іони Ag(I) і Hg(II) успішно використовують у реакціях осадження для визначення галогенідів, сульфідів, меркаптанів. Наприклад,

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e \text{ (А)};$$

$$Ag^+ + Hal^- \rightarrow AgHal.$$

Надлишок іонів аргентуму після завершення хімічної реакції можна виявити потенціометрично або амперометрично.

Кулонометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення застосовують для титрування різних катіонів генерованими на ртутному катоді іонами етилендіамінтетраацетату. До аналізованого розчину додають аміак і надлишок комплексу Hg(II) з ЕДТА. Аніони ЕДТА з'являються в розчині за електрохімічною реакцією відновлення іонів Hg(II) із комплексу

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e \rightarrow Hg + 2NH_3 + HY^{3-},$$

де Y – аніон ЕДТА. Іон HY^{3-} реагує з визначуваним катіоном. З іонами Ca^{2+} та іншими двозарядними катіонами відбувається реакція

$$Ca^{2+} + HY^{3-} + NH_3 \rightarrow CaY^{2+} + NH_4^+.$$

Оскільки хелати кальцію, цинку, плюмбуму, купруму та інші менш стійкі, ніж хелати Hg(II), вони не витісняють Hg(II) з його комплексонату, а реакція їхнього утворення не відбувається, поки в результаті відновлення комплексонату Hg(II) на катоді не нагромаджуються іони HY^{3-}. Комплексонат-іони можна також отримати відновленням комплексонатів феруму, меркурію, кадмію на ртутному, амальгамованому золотому або платиновому електродах.

Найчисленнішими є електрогенеровані окиснювачі та відновники. Електрогенеровані окиснювачі найчастіше такі: церій(IV), ванадій(V), аурум(III), хром(VI), сполуки мангану(VII, III), а також галогени (крім фтору). Бром і хлор електрогенерують з їхніх солей на платиновому аноді, йод – із слабкокислих або слабколужних розчинів (pH ≥ 8). Найчастіше використовують електрогенерований бром. Його застосовують для визначення органічних сполук (феноли, анілін, алкілгідразини, саліцилова й аскорбінова кислоти та інші) та неорганічних сполук (талій, арсен, стибій, ферум, йодиди і інші). Визначення тіосульфат-іонів кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом настільки прецизійне, що може бути використане для стандартизації тіосульфату.

Одним з найважливіших застосувань кулонометричної йодометрії є визначення слідових кількостей води за методом Карла Фішера. Реактив Фішера – це суміш I_2 і SO_2 у середовищі метанолу та піридину. Титрантом є йод, який генерують на платиновому аноді. Цим методом можна визначати воду на рівні 10^{-5}–10^{-6}%.

Електрогенеровані відновники – це найчастіше Cu(I), Ti(III), U(IV,V), Fe(II). Їх переважно одержують генерацією з відповідних солей на платиновому катоді.

Особливу групу титрантів становлять продукти анодного розчинення активних електродів. Для генерації кулонометричних титрантів активний анод повинен задовольняти низку вимог: висока корозійна стійкість до фонового розчину; легка депасивація, висока перенапруга виділення водню; вміст домішок у ньому не більше, ніж 0,01%. Найбільше зацікавлення становлять метали, при анодній поляризації яких можлива генерація реагентів у кількох ступенях окиснення, що зручні в реакціях осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення. Використовуючи активні електроди, можна генерувати такі титранти, які неможливо генерувати з розчинів солей. Наприклад, іони Cr^{2+} і CrO_4^{2-} неможливо генерувати з солей Cr(III) та в результаті анодної поляризації хромового електрода у льодяній ацетатній кислоті, ДМФА, ДМСО або ацетонітрилі він розчиняється з утворенням таких іонів. Електрогенеровані іони купруму (I) із мідного анода використовують для визначення антранілової кислоти у суміші ізомерів амінобензойної кислоти. Можна визначити іони фториду реакцією із Al(III), електролітично генерованим при анодному окисненні алюмінієвого електрода.

Використання активних електродів має переваги перед способом генерації титрантів із розчину відповідних солей: немає потреби у приготуванні та використанні допоміжних реагентів, підвищується чутливість методу індикації кінцевої точки титрування, немає похибки, яка зумовлена наявністю макродомішок у реактивах, збільшується точність визначення кількості електрики.

Перспективним, хоча менш поширеним, є використання органічних реагентів для кулонометричного титрування. Відомі праці з використання як титрантів тіогліколевої кислоти, моноетиленгліколю тощо. Деякі приклади кулонометричних визначень наведено в табл. 5.1, 5.2.

Таблиця 5.1

Приклади кулонометричного титрування методами кислотно-основного, осадження, комплексоутворення

Речовини, які визначають	Генераторна електродна реакція	Хімічна реакція
Кислоти	$2H_2O \rightleftarrows 2OH^- + H_2 - 2e$	$OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2H_2O$
Основи	$6H_2O \rightleftarrows 4H_3O^+ + O_2 + 4e$	$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$
Cl^-, Br^-, J^-	$Ag(тв) \rightleftarrows Ag^+ + e$ $2Hg(тв) \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2e$	$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$ $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2$
Меркаптани	$Ag(тв) \rightleftarrows Ag^+ + e$	$Ag^+ + RSH \rightleftarrows AgSR + H^+$
Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
Ca^{2+},Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}	$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e \rightleftarrows Hg + 2NH_3 + HY^{3-}$	$HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaY^{2-} + H^+$

Таблиця 5.2

Приклади кулонометричного окиснювально-відновного титрування

Реагент	Генераторна електродна реакція	Визначувана речовина
Br_2	$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), Fe(II), J^-, SCN^-, NH_3, N_2H_4, олефіни, феноли, анілін, 8-оксихінолін, SO_2
Cl_2	$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e$	органічні речовини, As(III), J^-
J_2	$2J^- \rightleftarrows J_2 + 2e$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, H_2S
Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftarrows Ce^{4+} + e$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), J^-, $Fe(CN)_6^{4-}$
Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftarrows Mn^{3+} + e$	$H_2C_2O_4$, Fe(II), As(III), Sb(III), H_2O_2
Ag^{2+}	$Ag^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + e$	Ce(III), V(IV), $H_2C_2O_4$, As(III)
Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII),V(V)
Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows Ti^{3+} + H_2O$	Fe(II), V(V), Ce(IV), U(VI)
$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e \rightleftarrows CuCl_3^{2-}$	V(V), Ir(IV), Cr(VI), JO_3^-
U^{4+}	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$	Cr(VI), Ce(IV), Fe(III)

5.3. Способи визначення кількості електрики

Для точного визначення кількості електрики використовують пристрої *кулонометри*, які вмикають у коло послідовно з джерелом постійного струму та кулонометричним електролізером. Через кулонометр протікає така сама кількість електрики, як і через електролізер. Використовують різні типи кулонометрів, які ґрунтуються на вимірюванні кількості продукту електрохімічної реакції або на безпосередньому інтегруванні струму.

Електрохімічні кулонометри. Це електролізери, за допомогою яких визначають кількість продукту катодної, анодної або сумарної реакції при 100% виході за струмом. Визначення вмісту продукту реакції дає змогу обчислити кількість електрики за законом Фарадея. Електрохімічні кулонометри поділяються на декілька груп: *електрогравіметричні, титраційні, газові, колориметричні і кулонометричні* (рис. 5.7). Найбільший інтерес становлять електрогравіметричні та газові кулонометри. До електрогравіметричних кулонометрів належать мідний, срібний та ін. Ці кулонометри простої будови, а точність визначення кількості електрики пов'язана з якістю осаду, точністю зважування.

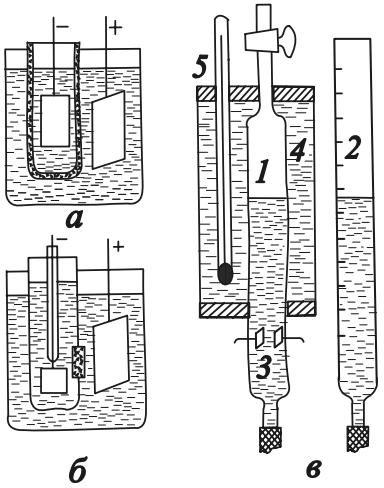


Рис. 5.7. Конструкції кулонометрів:
а) електрогравіметричний,
б) титраційний, в) газовий
1 – електролізер; *2* – бюретка; *3* – платинові електроди; *4* – термостат; *5* – термометр

Робота мідного кулонометра ґрунтується на осадженні щільного шару міді з розчину купруму сульфату на платиновому катоді. Після закінчення електролізу визначають масу осаду. У

срібному кулонометрі відбувається осадження металічного срібла з розчину аргентуму нітрату на платиновому катоді. Як анод використовують срібну пластину.

При визначенні мікрокількостей електрики зручно використовувати галогено-срібний кулонометр. При електролізі розчину галогеніду лужного металу на срібному аноді осаджується шар аргентуму галогеніду. Найкращим є йодсрібний кулонометр з 5% розчином калію йодиду. Анод – срібна спіраль, катод – спіраль, вкрита шаром аргентуму йодиду.

Газові кулонометри дають змогу виміряти об'єм газу, який виділяється у процесі проходження електрохімічної реакції розкладання електроліту на катоді та аноді. Найпростіший із них – водяний кулонометр, в якому відбувається електроліз води на платинових електродах, внаслідок чого на аноді одержують кисень, а на катоді – водень. Об'єм суміші вимірюють мікробюреткою, приводять до нормальних умов і обчислюють кількість електрики. Аналогічно працює гідразиновий кулонометр, в якому відбувається електроліз сульфату гідразину

$$N_2H_5^+ \rightarrow N_2+2H_2+H^+.$$

Інтегратори струму – це сучасні прилади, які безперервно реєструють кількість електрики, яка проходить через коло. Інтегрування кривих час-струм можна виконувати по-різному: графічним, електромеханічним та електронним способами. Обчислення кількості електрики спрощується, якщо використовувати самопишучі пристрої, механічні або електронні, які викреслюють залежності *lg*i від *t*, або прилади, які дають цифровий відлік кількості електрики.

5.4. Метрологічні й аналітичні характеристики методу

1. Визначення малих кількостей речовин (10^{-11} г-екв речовини).
2. Висока чутливість, правильність і відтворюваність.

3. За селективністю – перевага потенціостатичної кулонометрії.
4. Переваги кулонометричного титрування:

– чутливість – найвища із відомих титриметричних методів;
– не можлива підготовка стандартних розчинів, електрогенерація кулонометричних титрантів дає змогу використовувати нестійкі реагенти, з якими важко працювати методами звичайного титриметричного аналізу, проте вони мають високу реакційну здатність;
– чистота допоміжних реагентів має невелике значення, бо домішки можна усунути переделектролізом;
– можливість кількаразового повторення аналізу;
– використання сенсорів допомагає автоматизувати процес визначення.

5.5. Електрогравіметрія

Метод електрогравіметрії понад століття використовують для визначення металів. Історично склалось так, що цей метод впроваджений у практику аналітичної хімії раніше від кулонометрії. Початкова його назва – електроаналіз.

Електрогравіметрія – це метод електроаналізу, в якому у процесі електролізу елемент, який визначають, виділяється на відповідному електроді як метал, оксид металу або сіль (наприклад, AgCl). Переважно метал осаджують на попередньо зваженому платиновому катоді і визначають збільшення його маси. Проте відомі методи визначення плюмбуму, мангану за гравіметричною формою їхніх оксидів (PbO_2, MnO_2) на попередньо зваженому аноді та хлорид іонів у формі аргентум хлориду на срібному аноді. Катодом переважно є платинова сітка або циліндр з платинової фольги діаметром 2–3 см. Перевагою платинових електродів є їхня порівняно низька реакційна здатність і можливість використання для осадження низки металів. При виділенні деяких металів, особливо олова та цинку, потрібне захисне мідне покриття для уникнення утворення сплаву. Анод також можна виготовити з

платини у формі сітки або спіралі. Платинові аноди не можна використовувати у розчинах з великим вмістом хлорид-іонів, оскільки можливе окиснення електрода. У такі розчини вводять деполяризатор, наприклад, гідразин, який окиснюється до азоту.

Оскільки струм не вимірюють, а вимагається лише забезпечення специфічності реакції електролітичного виділення металу, то електроліз здебільшого проводять при контрольованому потенціалі. Тому метод поєднує принципи гравіметричного аналізу і потенціостатичної кулонометрії, тобто:

1. зважують продукт реакції (масу осаду, яка виділяється на електроді), який одержуємо електролізом;
2. використовують електрохімічний процес і основні закони Фарадея, які його описують.

У гравіметричному аналізі реалізують типові реакції осадження, тобто речовина випадає в осад з розчину при додаванні надлишку хімічного реагенту. В електрогравіметрії елемент, який визначається, осаджується у вільному стані (або у стані оксиду, солі) на відповідному електроді під дією електричного струму, тобто відбувається **електроліз** і "осаджувачем" є струм **(електрони)**.
Електрогравіметрія має переваги перед гравіметрією:

- осади одержують чистими, оскільки немає співосадження, адсобції тощо;
- розчинність осаду є мізерною, оскільки осади металів чи їхніх оксидів практично не розчиняються у водних розчинах.

Гравіметрична форма (осад), що виділяється електролітично, повинна щільно прилипати до електрода, бути гладкою, щоб при промиванні, висушуванні та зважуванні не було механічних втрат або взаємодії з середовищем. Тому, на відміну від класичної гравіметрії, доброю аналітичною формою є дрібнозернистий осад, який утворює на поверхні електрода щільне, міцне покриття з металічним блиском. Головні чинники, від яких залежать фізичні характеристики осаду, – це конкуруючі електродні процеси,

густина струму, температура та перемішування. Конкуруючий процес, який перешкоджає отриманню зручної вагової форми – виділення газу. Якщо в процесі електролізу виділяється газ, то осад утворюється губчастий і нерівномірний, тому при катодному виділенні металів треба уникати одночасного виділення водню. Цього можна досягнути, контролюючи потенціал катода або вводячи деполяризатори – речовини, які відновлюються легше від іонів гідроксонію, але важче від визначуваних іонів. Наприклад, при електрогравіметричному визначенні купруму як деполяризатор у розчин додатково вводять нітрат-іони, які відновлюються до іонів амонію і таким способом попереджають виділення водню

$$NO_3^- + 10H_3O^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 13H_2O.$$

Електролітичне осадження нагадує хімічне осадження, для якого розмір кристала зменшується зі збільшенням швидкості утворення центрів кристалізації. Оскільки осаджувачем у електрогравіметрії є струм, то швидкість утворення цетрів кристалізації зростає зі збільшенням густини струму. Проте дуже висока густина струму призводить до утворення осадів з низькою міцністю і нерівномірним покриттям електрода, до утворення тріщин, виникнення концентраційної поляризації, а також виділення газів. Тому густину струму підтримують в інтервалі 0,01 – 0,1 А/см^2.

Зменшенню концентраційної поляризації у процесі електролізу сприяє перемішування розчину, а також підвищення температури (за рахунок підвищення рухливості іонів і зменшення в'язкості розчинника). Зменшення перенапруги може спричинити виділення газу, тому передбачити вплив температури практично неможливо. У кожному конкретному випадку оптимальне значення температури визначають експериментально.

Якість осаду залежить також від того, в якій формі є іон металу в розчині. З розчинів комплексних сполук виділяються гладші і щільніші осади, ніж з розчинів аква-іонів металів. У випадку введення ліганду, який зв'язує іони металу у комплекс, переважно простежується зміщення значення E^0 окисно-відновної пари до

негативніших значень. Величину зміщення можна розра-хувати з константи стійкості комплексного іона. Це можна використати для розділення окисно-відновних систем з близькими значеннями E^0. Наприклад, $E_{Cu^{2+}/Cu^0} = +0{,}345В$; $E^0_{Bi^{3+}/Bi} = 0{,}320В$. У тартратному буфері з pH 6 можна кількісно розділити ці два іони.

Метод електрогравіметрії – **абсолютний**, характеризується високою точністю, селективністю (зокрема, електроліз при контрольованому катодному потенціалі), можливістю визначення великих і малих концентрацій, проте визначувана кількість металів обмежена, успішно визначають Cu, Pb, Ni, Cd, Zn, Ag та деякі інші. Чутливість електрогравіметрії обмежується складністю визначення невеликої різниці мас чистого електрода й електрода з осадом. Переважно достатньо осадити 0,2–5 ммоль речовини.

5.6. Електроліз на ртутному катоді

Метали, які утворюють амальгами, можна осаджувати на ртутних електродах. Цей метод особливо активно використовують як попередню стадію аналізу для розділення іонів. Електроліз на ртутному катоді (РК) деколи використують і для визначення іонів, які не виділяються на Pt електроді.

Розділення іонів на РК пов'язане з великою перенапругою виділення H_2 на РК, значення якої при густині струму 10 мА/см^2 досягає 1,16 В, а також зі здатністю металів утворювати амальгаму з Hg. За здатністю утворювати амальгами всі метали умовно поділяють на групи.

Розчинність у ртуті			
<0,001 %	до 0,1%	0,1 – 1 %	> 1%
Be, Fe, Ni	Cu, Al, Li	Na, Ba, Mg, Sr	Tl, Zn, Cd, Cs.

При електролізі в результаті утворення колоїдних розчинів концентрація металу в амальгамі може бути значно вищою, наприклад, Ni розчинний у Hg в межах від 0,0001% до 1,7%.

При електролізі сульфатнокислих розчинів солей до потенціалу виділення водню $E_{H_2} = -1{,}1\text{В}$ на Hg катоді будуть виділятися Fe, Cr, Cd, Zn, Co, Bi, Mo, Ni та інші, всього понад 20 елементів. Не будуть виділятися лужні і лужноземельні метали, Al, Ti, U, V. Отож, можливе їхнє розділення. Наприклад, аналізуючи сталь, можна відокремити Fe від Al, Ti, V. Всі ці елементи залишаться в розчині, а Fe перейде в амальгаму.

Електроліз на ртутному катоді суттєво спрощує і прискорює аналіз складних об'єктів – руд, мінералів, концентратів, сплавів тощо.

5.7. Теоретичні основи внутрішнього електролізу

В основу методу *внутрішнього (самочинного) електролізу* покладено використання роботи гальванічного елемента, в якому при короткому замиканні обох електродів відбувається осадження металу без накладання зовнішньої електрорушійної сили. Від'ємний електрод розчиняється, а катіони електропозитивніших металів розряджаються на додатному електроді й осаджуються. Таку назву цей метод одержав тому, що в ньому не застосовують зовнішнього джерела струму. Наприклад, іони купруму(II) кількісно виділяють із розчину на платиновому електроді (катоді). Якщо цей електрод з'єднати з цинковим електродом, що занурений в розчин солі цинку, то у гальванічному елементі відбувається така реакція:

$$Zn(\text{тв}) + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{0}(\text{тв}) + Zn^{2+}.$$

Якщо реакція відбувається до усталення рівноваги, то практично всі іони купруму(II) будуть осаджені на катоді, тобто повністю видалені з розчину.

Перевага методу – надзвичайна простота апаратури та висока селективність. Правильний вибір матеріалу анода забезпечує селективне осадження металів при сумісній присутності багатьох інших. Анод вибирають так, щоб стандартний редокс потенціал

металу, з якого він виготовлений, був меншим порівняно з редокс потенціалом визначуваного елемента. Іншими словами, анод повинен бути менш шляхетним порівняно з визначуваним елементом.

Якщо вміст визначуваного компонента незначний, то електроосадження відбувається без ускладнень. Проте за великої концентрації визначуваного компонента поряд з осадженням на катоді може відбуватися виділення металу на аноді. Це явище називається *цементацією*. Для уникнення цементації катодний і анодний простори розділяють пористою напівпроникною мембраною.

Оскільки на Pt-катоді виділяються лише електропозитивніші метали, ніж метал анода, який розчиняється, то метод внутрішнього електролізу можна застосовувати для роздільного визначення домішок кількох металів (якщо користуватися анодами з різних металів).

Наприклад, розглянемо спосіб визначення Cu і Cd в металічному Zn. Якщо в розчин, який містить сіль цинку та домішки солей купруму і кадмію занурити Zn анод, з'єднаний з Pt-катодом, то на катоді виділяється і Cu, і Cd. Якщо ж застосувати Fe анод, то на Pt виділиться тільки купрум, тому що він електропозитивніший, ніж ферум; іони кадмію(II) залишаться в розчині, оскільки їхній потенціал електронегативніший порівняно з Fe. Після виділення міді з використанням залізного анода можна застосувати цинковий анод і осадити кадмій $E_{Cu^{2+}/Cu^0} = +0{,}345\text{В}$; $E_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0{,}76\text{В}$; $E_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}40\text{В}$; $E_{Fe^{3+}/Fe^0} = -0{,}04\text{В}$.

Використовуючи цинковий і платиновий електроди, виділяють Au, Ag, Hg із ціанідних розчинів.

Метод внутрішнього електролізу придатний для виділення малих кількостей будь-якого металу в присутності значних кількостей металів, які виділяються при більш від'ємних потенціалах. Фізичні та хімічні умови осадження металів в методі внутрішнього електролізу аналогічні до методу електрогравіметрії з наданням зовнішньої ЕРС.

Потенціали виділення металів при внутрішньому електролізі залежать від чистоти анода, інтенсивності окиснення металів киснем повітря, швидкості розчинення повітря в електроліті та схильністю металів до пасивації. Для зміщення потенціалів виділення наявних у розчині металів можна використовувати комплексуючі агенти.

Запитання та задачі

1. Чому в прямих і непрямих кулонометричних методах аналізу треба забезпечити 100 % вихід за струмом?
2. У чому виявляється відмінність між електролітичними комірками в методах кулонометрії і потенціометрії?
3. Як можна визначити кількість електрики в кулонометричному титруванні?
4. Які переваги та недоліки методу прямої кулонометрії?
5. Які причини обмеження можливостей використання методу прямої кулонометрії?
6. Які переваги має метод кулонометричного титрування порівняно з іншими титриметричними методами?
7. Які методи та речовини використовують для одержання електрогенерованих титрантів?
8. Чому при надлишку допоміжного реагенту процес електрогенерації титранту відбувається із 100 % виходом за струмом?
9. Як можна визначити момент завершення електродної реакції у кулонометричному титруванні?
10. Які електрогенеровані титранти найчастіше використовують у методах протолітометричного та осваджувального титрування? Як їх одержують?
11. Які електрогенеровані кулонометричні титранти найчастіше використовують у методах окислювально-відновного титрування? Як їх одержують?
12. Чому методи прямої гальваностатичної кулонометрії мають обмежене використання в аналітичній практиці?
13. Які головні умови треба забезпечити для вимірювання аналітичного сигналу методами кулонометрії?
14. Яку кількість електрики треба витратити для електрогравіметричного осадження *m* г срібла?

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
m, г	0,0750	0,0855	0,6374	0,1565	0,3752

(Відповідь: **1)**67,0 Кл; **2)**76,4 Кл; **3)**569,5 Кл; **4)**139,8 Кл; **5)**335,2 Кл).

15. Наважку сплаву *m* г розчинили. Для електрогравіметричного визначення Zn витратили *Q* Кл електрики. Який вміст Zn у сплаві?

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
m, г	3,0380	3,5022	1,0558	2,7851	2,8500
Q, Кл	2734	2540	525	1050	925

(Відповідь: **1)**30,3%; **2)**24,5%; **3)**16,4%; **4)**12,8%; **5)**9,4%).

16. Скільки часу треба для повного виділення Zn, якщо проводити електроліз 50 мл $2*10^{-2}$ М розчину $ZnSO_4$ при силі струму 1 А, а вихід за струмом становить 80 % ? (Відповідь: 4 хв).
17. Скільки часу потрібно для повного виділення на катоді кадмію з 40,0 мл 0,0466 М розчину кадмію сульфату при силі струму електролізу 0,1 А, якщо вихід за струмом становить 80 % ? (Відповідь: 75 хв).
18. Обчислити вихід за струмом, якщо при електролізі розчину $ZnCl_2$ на катоді виділилося 343,5 мг Zn. Електроліз проводили протягом 10 хв при силі струму 2А. (Відповідь: 85 %).
19. Наважку сплаву розчинили і через одержаний розчин впродовж 20 хв пропускали струм силою 0,20 А, в результаті чого на катоді повністю виділилась мідь. Визначити масову частку міді в сплаві (у %), якщо наважка сплаву 0,6578 г, а вихід за струмом 60 %. (Відповідь: 7,26 %).
20. Наважку сплаву масою 1,1000 г розчинили й одержали аміачний розчин, з якого електролізом на платиновому катоді за 10 хв повністю виділили нікель при постійній силі струму 0,50 А. Обчислити масову частку нікелю в сплаві (у %). (Відповідь: 8,34 %).
21. Наважку мідного купоросу розчинили в нітратній кислоті. Для повного виділення Cu проводили електроліз протягом *t* с і при силі струму 0,5А. Визначити масову частку індиферентних домішок у зразках мідного купоросу.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Наважка, г	0,2502	0,2511	0,1852	0,3505	0,4102
t, с	1350	1260	1102	2105	2371

(Відповідь: **1)** 11,2%; **2)** 17,5%; **3)** 2,1%; **4)** 1,2%; **5)** 4,9%).

22. З досліджуваного розчину, що містив іони металу (III), електролізом при силі струму 1,0 А за час *t* виділили на катоді *m* металу. Іони якого металу були в розчині, якщо вихід за струмом 100%?

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
t, хв	35,0	15,0	20,0	19,5	21,2
m, г	0,3772	0, 6497	0,5047	0,1091	0,5044

(Відповідь: 1-Cr; 2-Bi; 3-Sb; 4-Al; 5-In).

23. Cd відокремлюють від Zn електролізом при контрольованому потенціалі. Яким повинен бути потенціал платинового катода, щоб досягти повного виділення Cd, якщо розділення проводять з **а)** 1М розчину NH_3; **б)** 2М розчину CN^-? За якої концентрації Zn^{2+} відновлюватиметься до металу при такому потенціалі? (Відповідь: а – -0,784; б – -1,299; С>1М).
24. При якому значенні потенціалу (мВ, стосовно стандартного водневого електрода) можна забезпечити повне осадження нікелю електролізом на Pt-катоді з 1,0 М розчину аміаку? Чи буде в цих умовах виділятись водень? (Відповідь: -667 мВ, водень виділятися не буде).
25. Чи можна провести електролітичне розділення еквімолярних кількостей **а)** Cd і Ni; **б)** Cu і Ag? Відповідь обґрунтувати обчисленням. (Відповідь: а – так; б – так).
26. Чи можливе повне електролітичне виділення Ni з розчину, pH якого дорівнює 2,0; якщо перенапруга виділення водню на Ni становить 0,21В? $E^0_{Ni2+,\ Ni}$=-0,23В (Відповідь: ні).
27. При електролітичному визначенні ніколу при pH 2,0 почалось виділення водню. Обчислити концентрацію іонів ніколу, які залишились у розчині, якщо перенапруга виділення водню на Ni становить 0,21В. (Відповідь: $4{,}89*10^{-4}$ М).
28. Чи буде виділятися водень на катоді в умовах повного виділення Co з 1М розчину H_2SO_4, якщо перенапруга виділення H_2 на Co становить 0,18В? $E^0_{Co2+,\ Co}$= -0,28В (Відповідь: так).
29. При електролізі розчину $AgNO_3$, pH якого 1, концентрація іонів Ag^+ зменшилась до 10^{-10}М. Чи буде в таких умовах виділятись водень? Перенапруга виділення H_2 на сріблі дорівнює 0,25 В, а виділення O_2 на платині становить 0,78 В. (Відповідь: не буде).
30. Обчислити напругу розкладання 0,1 М розчину купруму сульфату з pH 1,0. Якою буде напруга розкладання на момент повного виділення купруму? Катод – платинова сітка, анод – платинова спіраль. Перенапруга виділення O_2 на платиновому аноді дорівнює 0,78 В. (Відповідь: 1,641 В; 1,836 В).
31. Обчислити потенціал розкладання 0,1 М $ZnSO_4$ в 1М розчині H_2SO_4, якщо через комірку протікає струм густиною 1мА/см^2, опір комірки 2 Ом. Перенапруга виділення O_2 на платиновому аноді дорівнює 0,78 В. (Відповідь: 2,743 В).
32. Визначити молярність досліджуваного розчину $K_2Cr_2O_7$, якщо при кулонометричному титруванні 20,00 мл цього розчину ферумом (II), що електролітично генерується на катоді, для титрування дихромату при силі струму 200 мА потрібно 25 хв.

33. При кулонометричному визначенні заліза у руді, Fe^{3+} відновлений до Fe^{2+}, окиснювали на платиновому аноді. У газовому кулонометрі виділилося 29,04 мл газової суміші при температурі 21^0С. Розрахувати масову частку Fe у руді. Наважка руди 1,0235г. (Відповідь: 9,6 %).

34. Розчин, який містив іони U(IV), кулонометрично титрували іонами Ce(III). Титрант генерували в сульфатнокислому середовищі на катоді при постійній силі струму 5,0 мА. Точку еквівалентності визначали амперометрично. Час електролізу становив 140 с. Розрахувати вміст урану у розчині, мг. (Відповідь: 1,72 мг).

35. Осадження йодид-іона за реакцією $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$ виконували при постійному потенціалі срібного анода –0,06 В (н.к.е.). Об'єм газової суміші H_2 та O_2, отриманої в газовому кулонометрі при повному осадженні йодиду, становив 20,5 мл (293К і 99,99 кПа). Визначити масу йодиду в розчині, мг.

36. Для кулонометричного визначення кобальту в сплаві наважку масою 1,5000 г розчинили і провели електроліз. За час електролізу в срібному кулонометрі виділилось 0,755г срібла. Визначити масову частку кобальту в сплаві (в %). Який час треба затратити для електролітичного виділення 0,80 г кобальту при силі струму 250 мА? (Відповідь: 0,014%; 2,9 год).

37. Яким треба підтримувати потенціал срібного анода, щоб іони I^- повністю перейшли у AgI, а AgCl не утворювався, якщо концентрація йодид і хлорид іонів у досліджуваному розчині становить, відповідно, 0,0250М і 0,0500М? (Відповідь: 0,215–0,3 В).

38. У спеціально підготовленій пробі бензину визначали вміст тетраетилсвинцю методом кулонометричного титрування електрогенерованим ЕДТА. Титрування проводили при постійній силі струму 100 мА протягом 563 с. Яким є вміст тетраетилсвинцю у пробі (в %), якщо для визначення відібрали 50,00 г бензину? (Відповідь: 0,12%).

39. Хлоридну кислоту титрували кулонометрично іонами OH^-, які генерували при сталому струмі 10 мА. При титруванні 5,00 мл досліджуваного розчину кінцевої точки титрування досягнули за 3 хв 10 с. Визначити титр кислоти. (Відповідь: 0,14 мг/мл).

40. Наважку алюмінію з домішками заліза масою 1,500 г розчинили і кулонометрично відтитрували Fe (III) електрогенерованим Sn(II) при постійній силі струму 4,0 А за 1,0 хв. Кінець титрування фіксували потенціометрично, а час електролізу визначали за допомогою хронометра. Обчислити масову частку заліза (у %) в алюмінію. (Відповідь: 4,6 %).

41. У пробі стічної води визначали анілін кулонометричним титруванням електрогенерованим на аноді Br_2 $C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 + 3H^+ + 3Br^-$.

Обчислити масу аніліну в зразку, якщо точки еквівалентності досягнули через *t* хв при силі струму 1мА.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
t, хв	3,76	4,02	4,54	4,20	4,25

(Відповідь: **1)** 36,2 мкг; **2)** 38,5 мкг; **3)** 43,5 мкг; **4)** 40,3 мкг; **5)** 40,8 мкг).

42. Чистоту зразка $Na_2S_2O_3$ визначали кулонометрично титруванням електрогенерованим I_2. Зразок масою *m* г розчинили у 100,00 мл дистильованої води. Аліквоту 10,00 мл досліджуваного розчину перенесли в електролізер, додали KI і фосфатного буферного розчину і провели електроліз при силі струму *I*, мА. Точку еквівалентності зафіксували через *t* с. Обчислити масову частку $Na_2S_2O_3$ у зразку.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
m, г	0,1342	0,1508	0,1387	0,1512	0,1394	0,1388
I , мА	36,45	40,00	35,50	38,25	42,05	42,45
t , с	221,8	221,0	230,0	238,5	198,3	195,0

(Відповідь: **1)** 98,7 %; **2)** 96,0 %; **3)** 96,45 %; **4)** 98,8 %; **5)**97,9 %; **6)** 97,6 %).

43. Відновлення акрилонітрилу CH_2=CHCN до адипонітрилу $NC(CH_2)_4CN$ – важливий технологічний процес. Зразок акрилонітрилу масою 0,5940 г розчинили і довели об'єм до 1 л. Для електролізу при сталому потенціалі 1 мл досліджуваного розчину витратили 1,08 Кл електрики. Скільки електронів бере участь у процесі відновлення акрилонітрилу?

(Відповідь: 1).

6. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

6.1. Основи методу

Вольтамперометрія об'єднує методи мікроелектролізу, в яких джерелом інформації про якісний і кількісний склад проби є поляризаційні криві (залежності сили струму від величини прикладеного потенціалу). Поляризаційні криві одержують електролізом досліджуваного розчину при поступовому збільшенні напруги і фіксуванні сили струму, який протікає через комірку. Електроліз речовини, яка електроокиснюється чи електровідновлюється, проводять на індикаторному електроді, що легко поляризується та має малу поверхню – на *мікроелектроді*. Залежно від розгортки потенціалу і механізму масоперенесення розрізняють вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу, методи з ступінчастою зміною потенціалу, гідродинамічні методи й інверсійну вольтамперометрію.

Використовувати вольтамперні криві в аналітичній практиці почали у 1922 р. Це пов'язано з науковими працями чеського вченого Я. Гейровського, який за відкриття і розвиток цього методу в 1959 р. став лауреатом Нобелівської премії. Я. Гейровський проводив електроліз на ртутному крапельному електроді (р.к.е.) і назвав свій метод *полярографією*, тому традиційно вольтамперометрію з використанням р.к.е. називають полярографією. Класифікацію полярографічних методів наведено у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Різновиди полярографічних методів аналізу

Назва	Коротка характеристика	Чутливість, М	$\Delta E_{1/2}$, ΔE_p для одержання роздільних хвиль, В	Форма кривої
1	2	3	4	5
Класична	I записують як функцію E, що лінійно змінюється з швидкістю до 5 мВ/с	10^{-5}	0,10	S-подібна крива

Закінчення табл. 6.1

1	2	3	4	5
Зміннострумова	E змінюється лінійно; одночасно накладають змінну напругу з постійною амплітудою у декілька мВ. Вимірюють змінний струм як функцію лінійної напруги E (див. 3.2.1)	10^{-6}	0,05	Максимум струму (пік)
Диференційна імпульсна	E змінюється лінійно, одночасно накладають імпульси прямокутної форми з амплітудою 10–100 мВ. Струм вимірюють до накладання імпульсу і в кінці імпульсу. Реєструють ΔI як функцію лінійної напруги E (див. 3.2.2)	10^{-8}	до 0,05	Максимум струму (пік)
З лінійною розгорткою потенціалу (осцилографічна)	E змінюється лінійно із швидкістю 100 мВ/с і більше, вимірювання проводять в останні 2–3 с життя ртутної краплі (див. 3.2.3)	10^{-7}	0,05	Максимум струму (пік)
Інверсійна	Метал виділяють електролітично протягом 5–30 хв на стаціонарній ртутній краплі при постійній напрузі, потім E лінійно зменшують і реєструють I	10^{-9}	0,1	Максимум анодного струму (анодний пік)

6.1.1. Схема установки для вольтамперометрії

Вольтамперометрична комірка – це досліджуваний розчин, в який занурено три електроди: індикаторний мікроелектрод, електрод порівняння і допоміжний електрод. Струм протікає через індикаторний і допоміжний електроди. Потенціостат контролює напругу між індикаторним і допоміжним електродом, підтримуючи різницю потенціалів індикаторного й електрода порівняння відповідно до наперед вибраної розгортки потенціалів, яка забезпечується програматором (розподілювачем напруги). Струм у контурі між індикаторним і електродом порівняння не протікає.

Електродами порівняння можуть бути каломелевий чи аргентум хлоридний електроди, а допоміжним (струмопровідним) електродом – платинова дротина.

Принципову схему полярографічної установки зображено на рис. 6.1.

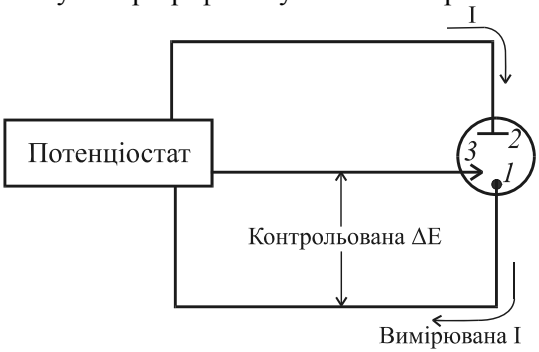


Рис. 6.1. Схема полярографічної установки:

1 – індикаторний мікроелектрод, *2* – допоміжний електрод, *3* –електрод порівняння

Для вольтамперометричного аналізу простих за складом розчинів можна використовувати й простішу двоелектродну схему: індикаторний і електрод порівняння. Для роботи у хлоридних середовищах електродом порівняння може бути шар донної ртуті: внаслідок часткового анодного окиснення ртуті й утворення на її поверхні шару каломелі він працює як електрод другого роду.

6.1.2. Поляризація індикаторного електрода та процеси деполяризації

Поляризація електрода означає, що електрод, незважаючи на прикладену напругу, не проводить струму. Всі електроди поляризовані лише в деяких вузьких межах потенціалів. Тверді електроди (платинові, графітові, золоті, скловуглецеві) у водних розчинах поляризовані в межах приблизно від –1 до +1В. На ртутному електроді надзвичайно висока перенапруга виділення

водню, проте ртуть окиснюється вже при потенціалі +0,2 В, тому ртутний електрод поляризований у межах від -2 до +0,2В. Причина поляризації полягає у кінетичному утрудненні електрохімічної реакції розряджання іонів електролітів, внаслідок чого виникає перенапруга (див. 5.1.1).

Неполяризовані електроди не змінюють свого потенціалу при протіканні струму. До неполяризованих електродів належать електроди порівняння всіх типів – їхні потенціали постійні незалежно від сили струму в колі.

Якщо обидва електроди неполяризовані, то їхні потенціали не змінюються, сила струму пов'язана з напругою на електродах законом Ома і вольтамперна крива в цьому випадку буде прямолінійною залежністю (рис. 6.2.). Такий випадок можливий, коли робочим буде мідний електрод. У випадку поляризованого робочого електрода, наприклад, ртутного крапельного (р.к.е.), незважаючи на прикладену напругу, в деяких межах потенціалів струм через комірку практично не протікає. У такому випадку сила струму пов'язана з напругою на електродах рівнянням

$$i = \frac{E_{зов} - P}{R},$$

де $E_{зовн}$ – прикладена напруга; R – опір електролітичної комірки; P – поляризація, тобто електрорушійна сила, яка діє проти напруги зовнішнього джерела.

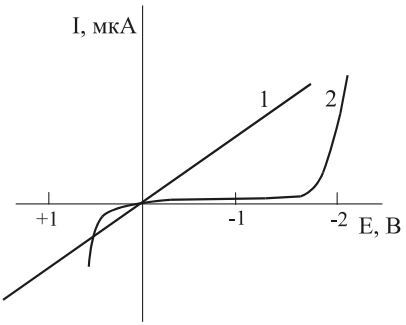


Рис. 6.2. Вольтамперні характеристики неполяризованого мідного (1) і ртутного крапельного (2) індикаторних електродів

Для прикладеного ззовні до вольтамперометричної комірки потенціалу можна записати: $E_{зовн}=E_{рівн}+П+iR$, де $E_{рівн} = E_a-E_к$ – рівноважний потенціал при розімкнутому ланцюзі; П – перенапруга; iR – омічний спад напруг. Використовуючи концентровані розчини індиферентних електролітів, які називають фоновими електролітами, можна зробити опір розчину дуже малим (~ 100 Ом). Якщо струм не перевищує 10^{-6} А, то величина iR становитиме ~1 мВ, нею можна знехтувати.

Оскільки потенціал допоміжного (неполяризованого) електрода сталий, то вся поляризація виявляється тільки на індикаторному електроді, який вважається *ідеально поляризованим*. При ідеальній поляризації ртутного крапельного електрода його потенціал дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком прикладеної зовні напрузі.

Отже, форма кривих струм–потенціал відповідно залежить не від потенціалу неполяризованого електрода, а лише від поляризації р.к.е., яка залежить від складу розчину.

Повернемось до рис. 3.2 – на ртутному крапельному електроді до потенціалу -1,8 В струм збільшується дуже незначно (зростає лише ємнісний струм, див. 3.1.2.). При потенціалах, негативніших від -1,8 В, струм різко зростає. Це спричинене відновленням іонів фонового електроліту, наприклад, $K^+ + \bar{e} \rightarrow K$. Процес перенесення електронів, який відбувається на поляризованому електроді, тобто процес, пов'язаний з виникненням струму, зменшує поляризацію. Такі процеси називають *деполяризацією*, а речовини, які їх спричиняють – *деполяризаторами*. Відновлення іонів K^+ – процес деполяризації, а іони K^+ – деполяризатори. Якщо в розчин додати іони Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, то з'являться три нові ділянки зростання струму при різних потенціалах – -0,45 В, -0,60 В, -1,05 В. Це означає, що за таких потенціалів відбуваються процеси деполяризації, які відповідають електрохімічному відновленню, відповідно, $Pb^{2+} + 2\,\bar{e} \rightarrow Pb$ (–0,45 В), $Cd^{2+} + 2\,\bar{e} \rightarrow Cd$ (–0,60 В), $Zn^{2+} + 2\,\bar{e} \rightarrow Zn$ (–1,05 В) на ртутному крапельному електроді (рис. 6.3).

Процеси відновлення відображаються на полярограмі у вигляді сходинок, які називають полярографічними хвилями. Крива 2 на рис. 6.3, наведена для порівняння, відповідає кривій 2 на рис. 6.2 і є полярограмою розчину фонового електроліту. Горизонтальні ділянки кривих, які простежуємо після різкого зростання струму, відповідають наступній поляризації електрода, яка зумовлена зменшенням концентрації іонів-деполяризаторів у безпосередній близькості від поверхні електрода, тобто кон-центраційною поляризацією.

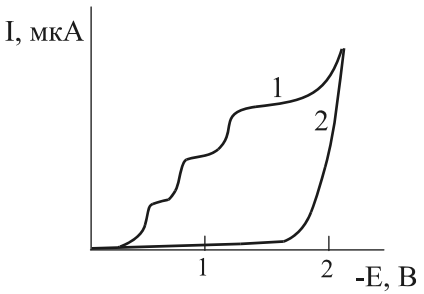


Рис. 6.3. Схематична полярограма розчину,
який містить Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} (1), і фонового електроліту (2)

Я. Гейровський ввів поняття *ступеня поляризації і деполяризації*. Ступінь поляризації – це відношення $P/E_{зовн}$. Якщо це відношення дорівнює 1, то поляризація повна (100%). При протіканні струму $P = E_{зовн} – iR$ це означає, що поляризація менша за $E_{зовн}$ на величину iR. Будь-яке зменшення поляризації відповідає збільшенню деполяризації $iR/E_{зовн}$. За законом Ома для розчину електроліту маємо співвідношення $P/E_{зовн} + iR/E_{зовн} = 1$.

Крім ртутного індикаторного електрода, у вольтамперометрії використовують також тверді мікроелектроди. Головна перевага твердих електродів – їх можна використати в межах додатніших потенціалів (до +1,3 В), оскільки вони стійкіші до окиснення, а також нетоксичні (пари ртуті особливо токсичні, що вимагає

дотримання спеціальних правил техніки безпеки). Тверді електроди мають низку недоліків, пов'язаних із утрудненим оновленням поверхні електрода, повільним встановленням граничного струму, невисокою чутливістю й іншими недоліками.

Широкого застосування набувають обертові та вібраційні платинові мікроелектроди, для яких характерне швидке встановлення постійного значення сили струму. При роботі з такими електродами розчин безперервно перемішується, а це зумовлює підведення до поверхні електрода іонів не лише шляхом дифузії, а й механічною конвекцією. Це збільшує (в 10–20 разів) величину граничного струму порівняно з дифузійним.

6.1.3. Полярограми (залежності I від E)

Полярографічна крива – це графічне зображення залежності величини сили струму від величини прикладеної напруги в умовах дифузійного масоперенесення (рис. 6.4). Форма кривих I–E з використанням різних електродів порівняння повністю збігається, але вони зсуваються по осі потенціалів на величину, яка дорівнює різниці потенціалів між різними неполяризованими електродами. Полярограма містить якісну та кількісну інформацію про іон, який відновлюється чи окиснюється на р.к.е.

Класична полярограма складається з трьох ділянок: залишкового струму, струму, контрольованого пересенням заряду, і граничного струму (рис. 6.4.). *Залишковий струм* виникає при невеликих негативних потенціалах електрода, і від величини залежить чутливість полярографічного аналізу. Залишковий струм складається з *фарадеївського* й *ємнісного* струмів. Фарадеївська компонента залишкового струму зумовлена електрохімічним відновленням чи окисненням домішок у фоновому електроліті. Концентрація фонового електроліту значна порівняно з концентрацією визначуваної речовини, тому фарадеївська складова може бути значною.

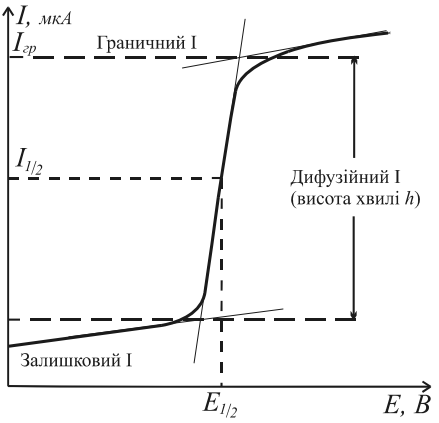


Рис. 6.4. Вигляд класичної полярографічної хвилі для гіпотетичного процесу $A+n\bar{e} \rightarrow B$, де $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі; $I_{гр}$ – граничний струм; *h* – висота хвилі

Ємнісний струм пов'язаний з утворенням подвійного електричного шару на межі розділу індикаторний електрод/електроліт (на поверхні ртутної краплі). Згідно з уявленнями Гемгольца подвійний електричний шар можна розглядати як плоский конденсатор. Ємнісний струм при реєстрації полярограми протікає постійно, оскільки конденсатор постійно заряджається. З ростом краплі ємнісний струм зменшується пропорційно $t^{-1/3}$, а після її відриву й утворення нової краплі знову зростає. Одночасно величина фарадеївського струму, зумовленого відновленням чи окисненням визначуваної речовини, навпаки, зростає протягом життя краплі пропорційно $t^{1/6}$ (рис. 6.5). Сучасна апаратура дає змогу вимірювати струм у кінці життя краплі, де відношення ємнісного та фарадеївського струмів найбільше.

На ділянці, контрольованій перенесенням заряду, струм зростає експоненційно зі збільшенням потенціалу. Концентрація іонів, які відновлюються в приелектродному шарі, зменшується, але за рахунок дифузії з маси розчину до поверхні р.к.е. доставляються нові порції іонів деполяризатора. Швидкість електрохімічної реакції визначається її кінетикою.

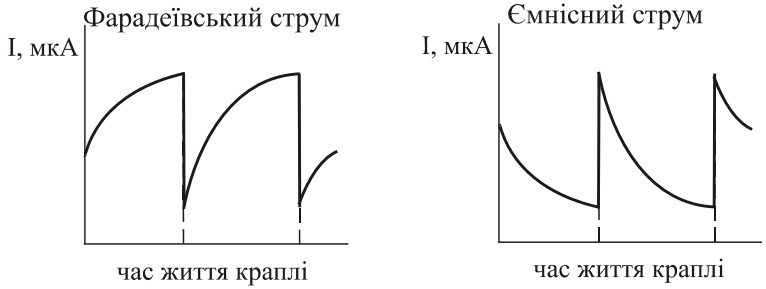


Рис. 6.5. Залежність фарадеївського і ємнісного струмів на р.к.е. від часу

У межах плато на полярографічній хвилі у неперемішуваних розчинах швидкість електрохімічної реакції значно більша від швидкості дифузії іонів деполяризатора до поверхні електрода. Концентрація деполяризатора зменшується у приелектродному шарі до нескінченно малої величини порівняно з концентрацією в масі розчину, виникає градієнт концентрацій. Різниця концентрацій, яка визначає швидкість дифузії при сталій температурі, буде постійною, тому швидкість підведення іонів до поверхні електрода постійна. Такий стан рівноваги характеризується постійним значенням величини сили струму, яка не змінюється при подальшому зростанні потенціалу. Таке постійне значення сили струму, яке визначається швидкістю дифузії іонів до електрода, називають *граничним дифузійним струмом*.

Серед інших процесів масоперенесення має значення міграція іонів до електрода під впливом електричного поля. Якщо не усунути впливу *міграційного струму*, який при цьому виникає, то загальний струм виявиться неконтрольованим. Усувають вплив міграційного струму введенням у розчин індиферентного (фонового) електроліту високої концентрації (Сх:Сф=1:100), який відновлюється (окиснюється) при негативніших значеннях потенціалу, ніж досліджуваний іон. Іони фонового електроліту екранують електрод і зменшують міграцію під дією електричного поля до нуля. Як фонові електроліти застосовують перхлорати, нітрати, сульфати, хлориди лужних і лужноземельних металів. Такі солі допомагають досліджувати електродні процеси в широких межах

потенціалів: у перхлоратах лужних металів – від +0,4 до -2,0В стосовно н.к.е., а при використанні тетраамонійних солей – до -2,6В. Крім того, введення фонового електроліту забезпечує електропровідність розчину.

Зазначимо, що полярографічна хвиля, зображена на рис. 6.4, ідеалізована. У реальних умовах лінія полярографічної хвилі "порізана" осциляціями при реєстрації середніх значень струму або має східцеподібний характер за рахунок операції вибірки значень струму. Частота осциляцій дорівнює частоті зміни крапель, вони спричинені неідеальністю усереднюючих фільтрів.

На форму полярографічної хвилі впливають також полярографічні максимуми та наявність розчиненого кисню.

Полярографічні хвилі дуже часто здеформовані максимумами, які виникають на ділянці граничного струму. Розрізняють максимуми першого та другого роду. Максимуми першого роду виникають у розведених розчинах електролітів і мають вигляд гострих піків, другого роду – у концентрованих розчинах електролітів при менших швидкостях витікання ртуті, мають "розмитий" вигляд і не зменшуються до величини граничного струму (рис. 6.6).

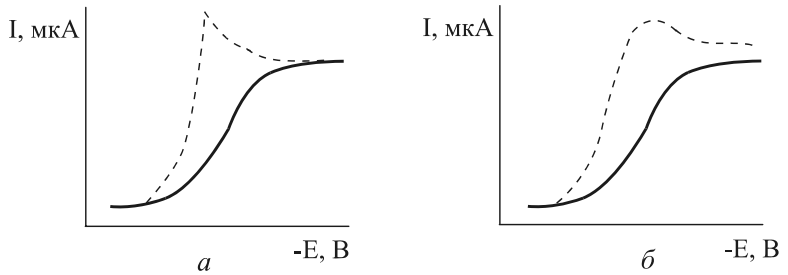


Рис. 6.6. Максимуми першого (*а*) і другого (*б*) роду (пунктирні лінії). Суцільними лініями зображені відповідні полярографічні хвилі за відсутності максимумів

Головна причина виникнення максимумів першого роду – нерівномірний розподіл заряду на поверхні ртутної краплі, а другого – занадто швидке витікання ртуті з капіляра. Обидві

причини зумовлюють рух поверхні ртутної краплі, і, як наслідок, перемішування розчину близько поверхні краплі. В результаті доставка деполяризатора до приелектродного шару відбувається не лише за рахунок дифузії і зростає струм.

Механізм дії усунення максимумів першого і другого роду однаковий: у розчини для полярографування вводять поверхнево-активні речовини (ПАР) (желатин, агар-агар, Тритон Х-100 тощо). ПАР адсорбуються на ртуті і в результаті руху поверхні електрода нагромаджуються коло шийки краплі. Поверхневий натяг у верхній частині понижується і стає менший, ніж у нижній. Це спричиняє силу, направлену проти руху поверхні. При достатньо великих концентраціях ПАР ($\sim 10^{-4}$%) рух поверхні припиняється і струм зменшується до величини граничного. Максимуми другого роду зменшуються також при пониженні висоти ртутного стовпа, оскільки зменшується швидкість витікання ртуті. Зазначимо, що ПАР необхідні лише у класичній полярографії.

Розчинений у розчині кисень відновлюється на р.к.е. з утворенням двох хвиль. Перша стадія відповідає відновленню молекулярного кисню до гідроген пероксиду і починається вже при –0,1 В

$$O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O_2 \qquad \text{або} \qquad O_2+2H_2O+2e^-\rightarrow H_2O_2+2OH^-.$$

Подальше відновлення до води чи гідроксид-іонів (залежно від pH середовища) відбувається при –1В

$$H_2O_2+2H^++2e^-\rightarrow 2HO_2 \qquad \text{або} \qquad H_2O_2+2e^-\rightarrow 2OH^-.$$

Оскільки хвилі відновлення кисню виникають у межах 0 – -1В, то кисень заважає визначенню багатьох речовин, які відновлюються в цих межах потенціалів. Для видалення кисню через досліджуваний розчин з будь-яким pH попередньо продувають інертний газ (переважно азот чи аргон). З лужних розчинів кисень можна видалити хімічним способом – додаванням натрію сульфіту.

Отож, для того, щоб отримати полярограму, треба виконати такі умови:

- індикаторний електрод повинен бути ідеально поляризованим;

- треба вводити фоновий електроліт для забезпечення електропровідності розчину і для усунення міграційної складової струму;
- вводити ПАР для усунення максимумів;
- видалити кисень.

6.1.4. Якісний полярографічний аналіз. Рівняння полярографічної хвилі

Якісна інформація про природу іона, який відновлюється на р.к.е., міститься у розташуванні полярографічної хвилі щодо осі потенціалів. Потенціал р.к.е., на якому відбувається оборотний процес, описується рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{окисн}}{C_{відновл}}.$$

Сила струму в процесі відновлення збільшується і концентрація іонів, які відновлюються у приелектродному шарі, зменшується. Нові порції іонів деполяризатора надходять до поверхні р.к.е. за рахунок дифузії з об'єму розчину. Сила струму в колі залежить від швидкості дифузії, яка пропорційна різниці концентрацій в об'ємі розчину ($C^0_{окисн}$) і у приелектродному шарі ($C_{окисн}$)

$$i = k(C^0_{окисн} - C_{окисн}).$$

В умовах граничного дифузійного струму концентрація іонів деполяризатора в глибині розчину постійна, оскільки електроліз відбувається при дуже малому значенні сили струму (~ 10^{-5}А), а концентрація у приелектродному шарі – близька до нуля. Отож, при

$$C_{окисн} = 0 \text{ й } i_d = kC^0_{окисн}.$$

Звідси

$$i = i_d - kC_{окисн},$$

$$C_{\text{окисн}} = \frac{i_d - i}{k} .$$

Концентрація відновленої форми пропорційна силі струму $C_{\text{відновл}} = i/k'$.

Підставляємо значення концентрацій окисненої та відновленої форми у рівняння Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d - i)k}{k'i} .$$

Коефіцієнти k і k' – сталі величини, виділивши їх і об'єднавши з E^0, отримаємо *рівняння катодної полярографічної хвилі* Гейровського–Ільковича для оборотного процесу

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

де $E_{1/2}$ – *потенціал півхвилі*.

Потенціал півхвилі – це потенціал, за якого сила струму дорівнює половині граничного дифузійного (рис. 6.4.). Потенціал півхвилі залежить від природи іона деполяризатора, але не залежить від його концентрації. Тому $E_{1/2}$ можна використовувати для якісної ідентифікації речовин, які беруть участь в електродному процесі. Це треба робити з обережністю, оскільки на $E_{1/2}$ впливають природа та концентрація фонового електроліту (табл. 6.1), pH розчину тощо.

Таблиця 6.1

Вплив фонового електроліту на $-E_{1/2}$,В деяких іонів

C(KCl), M	Tl^+	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
0,02	–	0,988	0,377	0,578
0,1	0,459	0,985	0,396	0,599
0,25	0,466	–	0,409	–
1,0	0,488	1,02	0,435	0,642
1M NH_3/NH_4Cl	0,45	1,31	0,46	0,76

Особливе значення має наявність у розчині речовин, здатних до комплексоутворення з визначуваним іоном. Присут-ність ліганду в розчині зміщує потенціал півхвилі у від'ємний бік потенціалів, що використовується для визначення складу та константи стійкості координаційних сполук.Теоретично для оборотної електродної реакції $E_{1/2}$ наближено дорівнює стандартному електродному потенціалу. Проте практично ця рівність витримується далеко не завжди. Різниця між $E_{1/2}$ і E^0 може бути спричинена різними факторами, наприклад, кінетичними чи адсорбційними явищами (див. далі).

Практичне використання рівняння оборотної полярографічної хвилі. Рівняння полярографічної хвилі є інформативним. Використовуючи це рівняння, можна: визначити $E_{1/2}$; кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; оцінити оборотність електродного процесу.

Визначення потенціалу півхвилі. Якщо рівняння полярографічної хвилі записати у формі

$$\frac{n}{0{,}059}\left(E - E_{1/2}\right) = \lg\frac{i_д - i}{i},$$

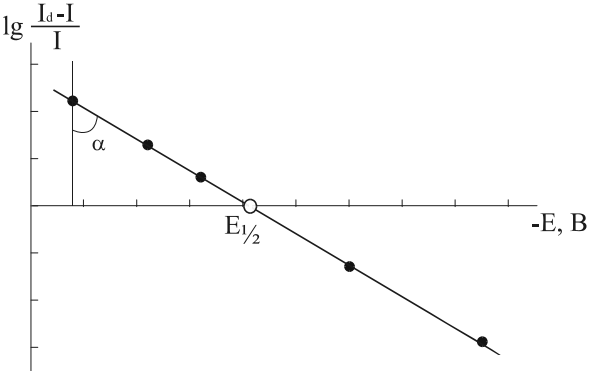


Рис. 6.7. Графічне визначення потенціалу півхвилі за рівнянням полярографічної хвилі

то графічна залежність $\lg\frac{i_d - i}{i}$ від потенціалу електрода E описується прямою з кутовим нахилом, який дорівнює $\frac{0{,}059}{n}$. Потенціал, за якого $\lg\frac{i_d - i}{i} = 0$, відповідає потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ (рис. 3.7). Це дає змогу точніше визначити $E_{1/2}$, ніж безпосередньо за хвилею.

Критерії оборотності електродного процесу. Тангенс кута α нахилу напівлогарифмічної залежності (рис. 6.7) $\lg\frac{i_d - i}{i}$ від потенціалу електрода E є основним критерієм оборотності електродного процесу. До того часу, доки швидкість перенесення заряду значно більша за швидкість масоперенесення, відношення концентрацій окисненої та відновної форм описується рівнянням Нернста, тобто виконується умова оборотності. Величина кутового коефіцієнта напівлогарифмічної залежності для оборотної хвилі повинна дорівнювати теоретичному значенню

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta \lg\frac{I_d - I}{I}} = \frac{0{,}059}{n}.$$

Для використання цього діагностичного критерію треба знати кількість електронів, які беруть участь у реакції на електроді. Якщо тангенс α кута нахилу кривої перевищує теоретичне значення, то можна говорити про відхилення від оборотності процесу.

Визначення кількості електронів. Якщо електродна реакція оборотна, то із нахилу прямої в півлогарифмованих координатах можна обчислити кількість перенесенних у електрохімічній реакції електронів. При t = 25°C для одноелектронного процесу

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{0{,}059}{n} = 0{,}059\text{В}.$$

Відповідно, для дво- і триелектронних процесів tgα дорівнює 29,5 і 19,7 мВ на логарифмічну одиницю. Якщо немає інформації про оборотність процесу, то збігання результатів логарифміч-ного аналізу полярограми з однією з трьох зазначених умов дає підстави говорити про оборотність процесу і визначити n.

Існує інший спосіб визначення оборотності процесу та розрахунку n на основі полярографічної кривої, який відомий під назвою "критерій Томаша". Відомо, що потенціал на 1/4 і 3/4 висоти полярографічної хвилі так, як і $E_{1/2}$, не залежить від концентрації і описується такими рівняннями:

$$E_{1/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln 3 \quad \text{і} \quad E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF}\ln 3 .$$

Тобто, оборотний електродний процес описується рівняннями за якими потенціали $E_{1/4}$ і $E_{3/4}$ однаково віддалені від $E_{1/2}$

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{RT}{nF}\ln 3 .$$

Різниця потенціалів $E_{1/4}$–$E_{3/4}$ залежить лише від кількості електронів, які переносяться на частинку деполяризатора. Для одноелектронного процесу вона дорівнює 0,059 В, для дво-електронного процесу – 0,029 В. За допомогою цього критерію можна визначити оборотність процесу і визначити кількість електронів n.

Рівняння полярографічної хвилі необоротного електрод-ного процесу.

Якщо швидкість перенесення заряду значно нижча, ніж швидкість дифузії деполяризатора до електрода, то співвідношення між окисненою і відновленою формами залежить від кінетики обміну зарядів. Цей обмін настільки повільний, що потенціал не досягає рівноважного значення, відповідно до рівняння Нернста. Ці процеси є необоротними і характеризуються такими ознаками: $E_{1/2}$ відновлення окисненої і $E_{1/2}$ окиснення відновленої форм

достатньо відрізняються між собою, а інколи відновлена форма взагалі не дає полярограми (полярографічно не окиснюється). Нахил прямої в напівлогарифмічних координатах для необоротної хвилі значно перевищує теоретичне значення 0,059/n. Необоротна полярографічна хвиля описується рівнянням

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{i_d - i}{i},$$

де α – коефіцієнт перенесення заряду для катодного процесу; n_α – кількість електронів, які переносяться у найповільнішій стадії. Коефіцієнт перенесення заряду α – це постійна величина для визначеного електродного процесу, яка може набувати значень від 0 до 1. Зрозуміло, що для оборотних процесів α=1.

Аналізуючи полярограму катодного процесу, можна обчислити αn_α за рівнянням

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{0{,}059}{\alpha n_\alpha}.$$

Відновлення комплексних іонів. Полярографічний метод визначення β і координаційного числа комплексних сполук.

При виведенні рівняння полярографічної хвилі приймалось, що у розчині є тільки вільні (гідратовані) іони Me^{n+}. Проте $E_{1/2}$ вільних (гідратованих) іонів металів при утворенні комплексів зміщуються до від'ємніших потенціалів. Потенціал півхвилі відновлення комплексного іона від'ємніший від $E_{1/2}$ незв'язаного в комплекс іона, оскільки при відновленні катіон металу повинен звільнитися від лігандів (продисоціювати). Це пов'язано із додатковою затратою енергії. Вимірюючи зсув потенціалу, як функцію концентрації комплексуючої речовини (ліганду), можна визначити співвідношення компонентів і константу стійкості β комплексу.

При полярографічному відновленні комплексних сполук можливі такі випадки:

- оборотне відновлення закомплексованого іона до вільного металу;
- ступеневе відновлення комплексів, катіони металів яких утворюють амальгаму;
- відновлення комплексів зі зміною ступеня окислення катіона-комплексоутворювача.

Головні умови для виведення рівняння полярографічної хвилі для комплексних іонів:

- електроактивний метал, який, відновлюючись, утворює амальгаму;
- концентрація ліганду велика, так що концентрація ліганду в приелектродному шарі і в масі розчину рівні;
- рівновага дисоціації комплексу усталюється швидко і не впливає на процес відновлення.

Для найпростішого випадку оборотного відновлення центрального іона до вільного металу рівняння полярографічної хвилі має вигляд

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0{,}059}{n}\lg\beta - \frac{0{,}059p}{n}\lg C_L,$$

де $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{комплексу} - E_{1/2}^{\overset{незакомплекс.}{іон}}$ – зсув потенціалу півхвилі при заданій молярній концентрації ліганду C_L стосовно потенціалу півхвилі за відсутності ліганду; β – константа стійкості комплексної сполуки; p – координаційне число. Графічна залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$ описується прямою (рис. 3.8) з кутовим нахилом, який дорівнює $\frac{0{,}059p}{n}$. Відрізок, який відсікає пряма від осі ординат, дорівнює $-\frac{0{,}059}{n}\lg\beta$. Отож, величини $\lg\beta$ і p визначають графічно, використовуючи залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$.

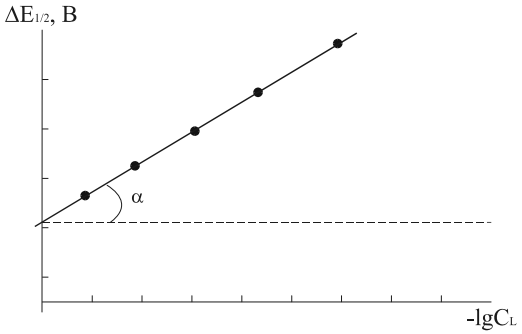


Рис. 6.8. Графічне визначення lgβ і координаційного числа за рівнянням півхвилі для комплексних сполук

Якщо у розчині утворюється декілька комплексних сполук різного складу (з різним p) і їх β сильно відрізняються одна від одної, то залежність $\Delta E_{1/2}$ від lgC_L виражається низкою прямолінійних ділянок зі зламами, причому їхня кількість відповідає кількості комплексів, які є в розчині. Тоді з кутових коефіцієнтів цих прямолінійних ділянок можна визначити число лігандів p і β кожного комплексу. Проте часто β послідовних комплексів незначно відрізняються один від одного, тому залежність $\Delta E_{1/2}$ від lgC_L виражається плавною лінією. У такому випадку потрібні додаткові обчислення.

6.1.5. Рівняння Ільковича для граничного дифузійного струму. Кількісний полярографічний аналіз

Для граничного дифузійного струму, який зумовлений електрохімічною реакцією на р.к.е., на підставі рівняння Фарадея можна записати

$$i = nF\frac{dN}{dt},$$

де $\frac{dN}{dt}$ – кількість молів деполяризатора, які підходять до електрода за одиницю часу і вступають в електрохімічну реакцію; F – постійна Фарадея (96500 Кл); n – кількість електронів, які припадають на одну молекулу в електродній реакції.

Якщо деполяризатор підходить до електрода лише за рахунок дифузії, то згідно з першим законом Фіка можна обчислити величину $\frac{dN}{dt}$, а відтак знайти величину дифузійного струму. Швидкість дифузії пропорційна градієнту концентрації і залежить від природи частинок, які дифундують. Відповідно до першого закону Фіка

$$\frac{dN}{dt} = DA\frac{dC}{dx}.$$

Тут A – площа, через яку дифундують частинки деполяризатора; dC/dx – градієнт концентрацій; x – відстань від електрода; D – коефіцієнт дифузії.

Переважно коефіцієнти дифузії у водних розчинах мають значення 10^{-6}-10^{-5} $см^2/сек^{-1}$.

Величину дифузійного струму визначає градієнт концентрації біля поверхні електрода, тобто $dC/dx_{(x=0)}$, отож

$$i = nF\frac{dN}{dt} = nFDA\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}.$$

Проте р.к.е. – сферичний електрод, який постійно росте. Виведення рівняння градієнта концентрації для ростучого крапельного електрода значно складніше. Вперше це зробив Ілько-вич у 1934 р, коли виводив рівняння для дифузійного струму. Він припустив, що дифузія до крапельного електрода відбу-вається аналогічно, як і у випадку плоского електрода. Додатково Ількович прийняв наближення:

- швидкість електрохімічної реакції значно більша за швидкість дифузії, електродний процес є оборотним;
- i_m=0, немає максимумів на полярограмах;

- крапля має кулясту форму. Реально цього не може бути, оскільки крапля екранується капіляром;
- m – швидкість витікання ртуті з капіляра стала. Зрозуміло, що це не так, бо швидкість витікання краплі зменшується у процесі витікання;
- процеси на кожній наступній краплі незалежні, тобто не враховують процесів на попередній краплі.

Якщо врахувати ріст краплі, то початкове диференційне рівняння дифузії зміниться, оскільки на градієнт концентрації впливає відносна швидкість руху поверхні краплі (її розширення) на зустріч потоку дифузії і зменшення внаслідок цього товщини дифузійного шару

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{(x=0)} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi Dt}},$$

де C_0 – концентрація деполяризатора у приелектродному шарі у будь-який момент часу t, яка залежить від прикладеного потенціалу.

Якщо припустити, що ртутна крапля має кулясту форму, то площа поверхні р.к.е. дорівнює

$$A = 0{,}85 m^{2/3} t^{2/3}.$$

Тут m – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с; t – час життя краплі, с.

Підставивши всі величини у рівняння для граничного струму, отримаємо $i = 706n(C - C_0)D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ – *рівняння Ільковича* для миттєвого струму.

Рівняння Ільковича визначає значення струму в усіх точках полярографічної кривої, тобто за будь-якої величини потенціалу р.к.е., від якого залежить C_0. Зі збільшенням потенціалу відбувається зменшення концентрації деполяризатора біля поверхні електрода і за досить від'ємних значень потенціалу $C_0=0$. При $C_0=0$ досягається граничний струм $i_{гр}=i_d$, тоді

$$i_d = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C.$$

Тут i_d – граничний дифузійний струм, мА; n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; D – коефіцієнт дифузії, $см^2/с$; m – маса ртуті, що витікає за 1 с, мг; t – час життя краплі (період крапання), с; С – молярна концентрація деполяризатора.

Фактично реєструють середнє значення миттєвого струму, яке дорівнює 6/7 миттєвого максимального струму, тоді рівняння Ільковича для середнього миттєвого струму становитиме

$$\bar{i}_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}.$$

Середній струм, як і максимальний, прямопропорційний концентрації деполяризатора.

Рівняння Ільковича додатково багато разів перевіряли з врахуванням впливу екранування ртутної краплі кінцем капіляра і її не цілком кульової форми. Низка дослідників (Мак Гілаврі, Райділ, Каутецький, Мацуда) виводили рівняння для миттєвого граничного струму. Проте їхні результати незначно відрізняються від одержаних за рівнянням Ільковича.

Наслідки з рівняння Ільковича. Серед факторів, які впливають на величину дифузійного струму, найважливішим є концентрація визначуваної речовини. Рівняння Ільковича – основа кількісного полярографічного аналізу. Залежність дифузійного струму від концентрації деполяризатора описується прямою, яка проходить через початок координат. У випадку ідентичних умов експерименту рівняння Ільковича можна записати у вигляді $i_d=kC$, де константа k об'єднує всі постійні члени рівняння, яку знаходять шляхом градуювання. Залежність $\bar{i}_d$ від С використовують як градуювальний гафік. До умов експерименту належать умови роботи капіляра, температура і середовище (розчинник і фоновий електроліт, які визначають коефіцієнт дифузії деполяризатора). Лінійна залежність $\bar{i}_d$ від С чітко виконується під час роботи з капіляром з періодом крапання 3–5 с. У випадку швидкокрапаючих

капілярів з t<2с ця стійкість дещо порушується. Це пов'язано з впливом на розчин поблизу поверхні електрода тангенціальних сил, які порушують дифузійний шар і зумовлюють зростання струму. Метод градуювального графіка найбільш трудомісткий, проте найточніший. Для аналізу добре вивчених систем, для яких лінійність залежності $\bar{i}_d$ від С визначена надійно, можна використовувати метод порівняння. Для аналізу складних сумішей використовують метод добавок.

Значення m і t у рівнянні Ільковича залежать від геометрії капіляра. Добуток $m^{2/3}t^{1/6}$ називають *константою капіляра* або *характеристикою капіляра*, вона відображає вплив характеристик електрода на дифузійний струм. Для порівняння значень дифузійних струмів того самого деполяризатора в однакових умовах, але з різними капілярами, використовують співвідношення

$$\frac{i_{d1}}{i_{d2}} = \frac{m_1^{2/3}t_1^{1/6}}{m_2^{2/3}t_2^{1/6}}.$$

Вплив висоти ртутного стовпа. Якщо при постійній концентрації електроактивної речовини змінювати висоту підняття ртутного резервуару (ртутного стовпа, h), то одночасно змінюються швидкість витікання ртуті з капіляра m та період його крапання t. Швидкість витікання ртуті пропорційна тиску ртуті P (за Пуазейлем) m=KP. Тиск ртуті P=hgd′, де d′ – густина ртуті; g – прискорення сили падіння. Тоді m=kP=k'h. Величина t також залежить від h: t=k″/h. Підставивши це в рівняння Ільковича, отримаємо

$$\bar{i}_d = km^{2/3}t^{1/6} = k(k'h)^{2/3}\left(\frac{k''}{h}\right)^{1/6},$$

об'єднання констант дає рівність

$$i_d = kh^{1/2}.$$

Це рівняння використовують для експериментальної перевірки лінійної залежності i_d від $h^{1/2}$ як діагностичний критерій оцінювання дифузійного обмеження граничного струму (див. далі).

Рівняння Ільковича можна використовувати також для визначення коефіцієнта дифузії і кількості електронів, які беруть участь в електродному процесі.

6.1.6. Практичне використаня класичної полярографії в аналізі

Винятково висока перенапруга виділення водню на ртутному крапаючому електроді і постійно оновлювана поверхня зумовили широке використання класичної полярографії в аналізі. В умовах, контрольованих дифузією, класичну полярографію використовують для визначення речовин у діапазоні конценрацій 10^{-3}–10^{-5} М. Межа визначення 10^{-6}–10^{-5} М лімітується значенням залишкового струму.

У контрольованих умовах експерименту похибка визначення концентрації становить 1–5%.

Селективність методу визначається різницею потенціалів півхвиль двох електроактивних речовин і співвідношенням їхніх концентрацій. Дві полярографічні хвилі добре розділяються, коли $\Delta E_{1/2} \geq 150\text{-}200$мВ, а концентрації речовин приблизно однакові. Якщо конценрації двох речовин значно відрізняються, то можливість їхнього одночасного визначення залежить від того, чи потенціал речовини з більшою концентрацією є більше чи менше негативнішим від $E_{1/2}$ іншої визначуваної речовини. Для полярографічних хвиль, які перекриваються, можна використати вплив комплексоутворення. Класичним прикладом є розділення хвиль плюмбуму і талію. У кислих і нейтральних розчинах їхні полярографічні хвилі повністю перекриваються. У лужному середовищі плюмбум утворює гідроксикомплекс, а талій залишається у стані

акваіона. За рахунок цього $\Delta E_{1/2} \cong 300$ мВ, тому їх можна окремо визначати за сумірних концентрацій.

Методом класичної полярографії визначають Bi, Cd, In, Pb, Tl, Zn, Sn, Cr та ін. Деякі елементи визначають відновленням аніонів, наприклад, VO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-} та ін. Можливе визначення й органічних речовин, які відновлюються на р.к.е. (див. далі).

6.2. Різновиди вольтамперометричних методів

Один з недоліків класичної полярографії – недостатньо значна чутливість, зумовлена ємнісним струмом. Пошук шляхів збільшення співвідношення фарадеївського та ємнісного струмів зумовив виникнення інших вольтамперометричних методів. Наприклад, різницю часових характеристик ємнісного та фарадеївського струмів (див. 6.1.3) покладено в основу таст-полярографії. При вимірюванні струму у кінці періоду життя краплі покращується співвідношення $i_d/i_{ємніс}$. Це дає змогу понизити межу визначення на порядок.

Збільшити співвідношення фарадеївського і ємнісного струмів можна, накладаючи на електроди змінну або пульсуючу напругу. Відповідні методи називаються зміннострумовою та імпульсною полярографією.

6.2.1. Зміннострумова полярографія

Зміннострумова полярографія відрізняється від класичної тим, що одночасно з лінійно зростаючою постійною напругою на електроди накладають змінну напругу невеликої амплітуди (5–30 мВ) і частотою у декілька десятків чи сотень Гц (рис. 6.9). Змінна напруга може мати форму прямокутників, синусоїди тощо. Струм вимірюють у кінці кожного напівперіоду змінної напруги,

коли ємнісний струм мінімальний. Тому межа визначення понижується до 10^{-6} М. Зміннострумова полярограма має вигляд піка (рис.6.9). Потенціал піка E_p збігається з потенціалом півхвилі.

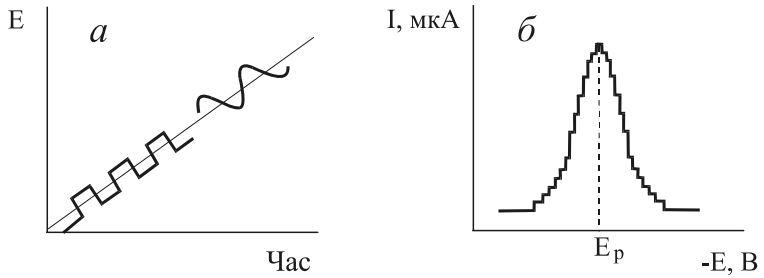


Рис. 6.9. Зміна потенціалу у часі (*а*) і вольтамперна крива (*б*) для зміннострумової полярографії

6.2.2. Імпульсна полярографія

Вирізняють нормальну та диференційну імпульсну полярографію. У нормальній імпульсній полярографії на електрод накладають імпульси постійної напруги прямокутної форми, які поступово зростають. Імпульси, тривалістю ~50 мс, накладають зразу після утворення нової краплі. Струм вимірюють перед відривом краплі. Часу між імпульсом і вимірюванням достатньо, щоб ємнісний струм зменшився до мінімальної величини. Фарадеївський струм також зменшується за цей час, але значно повільніше. У результаті межа визначення понижується до 10^{-6} М. Сходинки на нормальній імпульсній полярограмі спричинені переривчастим способом реєстрації сигналу (рис. 6.10).

У диференційній імпульсній полярографії на постійну напругу, яка лінійно зростає з швидкістю 0,1–0,2 В/хв, періодично накладають імпульси невеликої фіксованої амплітуди (10–100 мВ). Тривалість імпульсу 5–100 мс. Струм за час життя кожної краплі

вимірюють двічі: перед накладанням імпульсу і безпосередньо перед відривом краплі (як і в нормальному імпульсному методі). Реєструють різницю виміряних струмів як функцію потенціалу електрода. У цьому випадку полярограма має вигляд піка (рис.6.10). Потенціал піка E_p майже збігається з потенціалом півхвилі, лише зміщений на величину напруги імпульсу.

У диференційній імпульсній полярографії роздільна здатність набагато більша, ніж у нормальній імпульсній чи у класичній полярографії, і становить ~90 мВ. Розділення піків не залежить від співвідношення концентрацій відповідних електро-активних речовин. Головна перевага диференційної імпульсної полярографії – її висока чутливість – до 10^{-8} М.

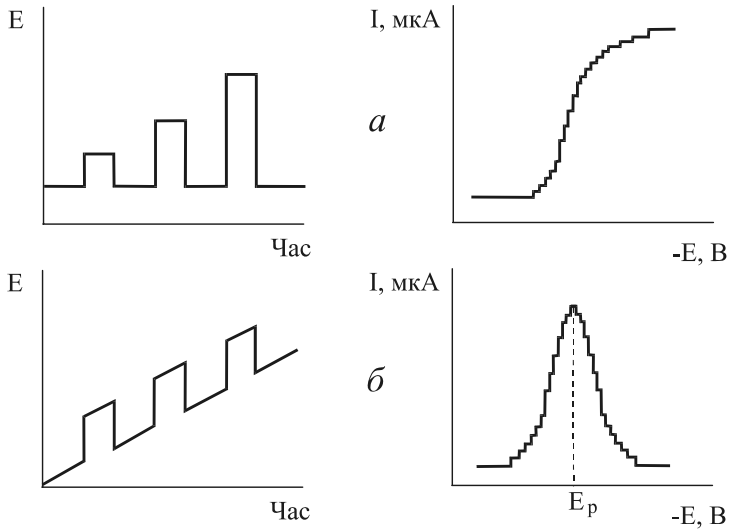


Рис. 6.10. Зміна потенціалу у часі та вольтамперні криві для нормальної імпульсної (а) і диференційної імпульсної (б) полярографії

6.2.3. Вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу на стаціонарному електроді (хроновольтамперометрія)

У цих методах на індикаторний електрод з постійною площею поверхні накладають лінійну розгортку потенціалу $E_t=E_0\pm\upsilon t$, де υ – швидкість розгортки потенціалу; t – час електролізу; E_0 – початковий потенціал, В; E_t – потенціал у будь-який момент часу; "±" – означає напрям зміни потенціалу. Стаціонарним електродом може бути будь-який твердий електрод (платиновий, золотий, графітовий тощо), а також стаціонарна ртутна крапля (с.р.к.). Вся вольтамперна залежність реєструється на тій самій електродній поверхні. У випадку с.р.к. поверхня електрода не оновлюється у процесі аналізу, на відміну від р.к.е.

Швидкість розгортки υ може змінюватись від 0,01 до 1 і більше В/с. Якщо υ>0,1В/с, то для реєстрації i_d не можна використати інерційний самописець. Раніше для цього використовували електронно-променеві трубки, тому метод отримав назву *осцилографічної* вольтамперометрії, яку тепер майже не використовують.

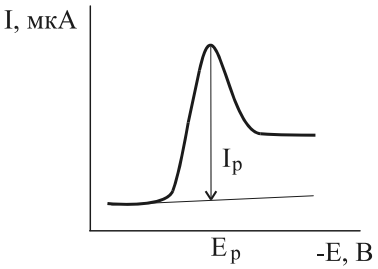


Рис. 6.11. Вольтамперограма з лінійною розгорткою потенціалу

Велика швидкість розгортки потенціалу є головною відмінністю між вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалу і класичною полярографією. Реєструють динамічну залежність i_d від Е. Вісь потенціалів одночасно є і віссю часу, оскільки швидкість розгортки (накладання) потенціалу постійна. Вольтамперограма з лінійною розгорткою потенціалу має вигляд піка (рис. 6.11). На вольтамперограмі є три чіткі ділянки. Перша ділянка відповідає залишковому струму. Коли потенціал електрода досягає потенціалу відновлення (окиснення) електро-активної речовини, виникає фарадеївський струм, який швидко зростає зі зростанням потенціалу електрода. Струм у максимумі вольтамперограми

(струм піка) переважає величину i_d відповідної класичної вольтамперограми, оскільки одночасно відбувається відновлення практично всіх іонів приелектродного шару. Приелектродний шар збіднюється визначуваними іонами, градієнт концентрації зростає. При подальшому зростанні потенціалу струм зменшується через збільшення товщини збідненого шару. Швид-кість дифузії недостатня, щоб поповнити дефіцит іонів за такий короткий час (десяті та соті частки с). Потенціал піка E_p є якісною характеристикою іона, а сила струму у максимумі піка i_p (висота піка h_p) – кількісною.

Для оборотних (див. далі) окисно-відновних систем потенціал піка і півхвилі пов'язані між собою співвідношенням

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{0{,}029}{n}.$$

Сила струму i_p прямо пропорційна концентрації електроактивного іона і описується *рівнянням Рендлса–Шевчика*

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 A n^{3/2} D^{1/2} \upsilon^{1/2} C,$$

де А – площа поверхні електрода, $см^2$; υ – швидкість розгортки потенціалу, В/с.

Електроди з постійною площею поверхні мають таку перевагу, що залишковий струм на них на порядок менший, ніж на р.к.е. Це дає змогу зменшити на порядок межу визначення. Недоліком є те, що у деяких випадках поверхня забруднюється продуктами електродної реакції. Тоді поверхню твердих електродів очищують поліруванням, проте оновлена і вихідна поверхні можуть відрізнятися на 5–10%. У цьому випадку необхідне повторне градуювання. Це не стосується с.р.к., поверхня якої оновлюється примусовим відривом краплі і формуванням нової. З розвитком техніки експерименту з'явились датчики з автоматичним примусовим відтворенням ртутних крапель заданої величини.

Потенціал стаціонарного електрода можна розгортати спочатку в одному напрямі, а потім у протилежному. Тоді залежність потенціалу електрода від часу має трикутну форму, а на

вольтамперограмі є катодний і анодний піки (рис. 3.12). Вольтамперометрію з трикутною розгорткою поляризуючої напруги на стаціонарному електроді називають *циклічною вольтамперометрією.* Цей метод дає змогу вивчати механізми електродних реакцій.

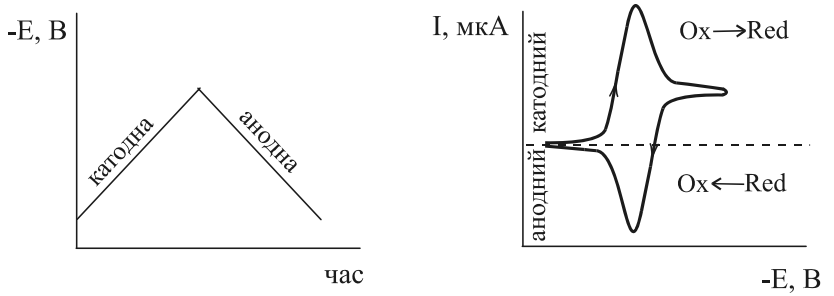


Рис. 6.12. Зміна потенціалу у часі і вольтамперна крива у циклічній полярографії

Оборотність електродних процесів. Досі ми розглядали лише оборотні електродні процеси, хоча у багатьох випадках процеси можуть бути необоротними чи квазіоборотними (рис. 6.13). Для оборотних електродних процесів перенесення електрона між деполяризатором і електродом є швидким. Для необоротних процесів електрохімічна стадія перенесення електрона сповільнена. Необоротність може бути зумовлена також кінетичними обмеженнями за рахунок повільної попередньої хімічної реакції. Для діагностування оборотності електродного процесу у циклічній вольтамперметрії використовують такі критерії:

- різниця потенціалів катодного й анодного піків $\Delta E_{pka} = E_{pk} - E_{pa} = \frac{0{,}058}{n}$ і не залежить від υ і C;
- співвідношення струмів катодного й анодного піків $\frac{I_{pk}}{I_{pa}} = 1$ і не залежить від υ;

- функція струму $\Phi_0 = \dfrac{I_{pk}}{\dfrac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD^{1/2}C_0\upsilon^{1/2}} = 0{,}446 \cdot$

Невиконання одного з цих критеріїв свідчить про необоротність електродного процесу.

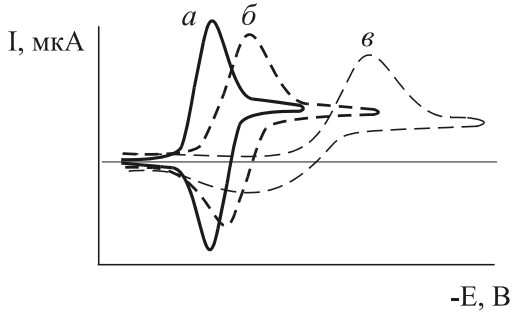


Рис. 6.13. Циклічні вольтамперограми оборотного (*а*), квазіоборотного (*б*) і необоротного (*в*) електродних процесів

Рівняння Рендлса–Шевчика для необоротних процесів таке:

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 An(\alpha n_\alpha)^{1/2} D^{1/2}\upsilon^{1/2}C .$$

Тут α – коефіцієнт перенесення заряду у катодному процесі, який визначає співвідношення струмів катодного й анодного піків. Якщо полярограма симетрична (процес оборотний), то α=0,5, при α>0,5 катодний пік більший від анодного, а при α<0,5 анодний пік більший від катодного. Коефіцієнт α можна розрахувати експериментально, використовуючи співвідношення Гохштейна

$$\alpha = \frac{1}{6{,}86n}\left(\frac{I_{pk}}{I_{d(0,20)}}\right)^2;\ \alpha = \frac{1}{10{,}1n}\left(\frac{I_{pk}}{I_{d(0,30)}}\right)^2;\ \alpha = -\frac{0{,}048}{n\left(E_{pk} - E_{p/2}\right)},$$

де $I_{d(0,20)}$, $I_{d(0,30)}$ – струм катодної спадаючої гілки полярограми при потенціалі на 0,20 і 0,30 В віддаленому від E_p; $E_{p/2}$ – потенціал півпіка.

6.2.4. Природа вимірюваних струмів і діагностичні критерії

Електрохімічний процес складається з кількох стадій: дифузія речовини-деполяризатора до поверхні електрода, перенесення електронів, тобто саме електродний процес відновлення чи окиснення, дифузія продуктів електродної реакції від електрода у розчин. Крім цих головних стадій, в електрохімічний процес можуть входити стадії адсорбції деполяризатора чи продукту електродної реакції на поверхні електрода, а також хімічні реакції, які відбуваються в приелектродному шарі. Кожна з цих стадій може бути найповільнішою, тоді вона визначатиме швидкість електрохімічного процесу в цілому. Це може негативно впливати на фарадеївський струм. Коли розробляють нову вольтамперометричну методику, то треба визначити природу струму. Коли найповільнішою стадією є дифузія деполяризатора до поверхні електрода, то струм, який виникає внаслідок відновлення (окиснення), називають *дифузійним*. Саме електродні процеси з дифузійними струмами переважно використовують в аналізі.

Якщо швидкість електрохімічного процесу обмежена швидкістю хімічної реакції, яка відбувається у приелектродному шарі, то струм називають *кінетичним*. Такими можуть бути реакції протолізу, протонізації, димеризації тощо. Хімічні реакції можуть відбуватися до і після перенесення електронів. Зі зменшенням швидкості хімічної реакції струм з дифузійного стає частково кінетичним, а потім повністю кінетичним. У випадку електрохімічних реакцій з попередньою хімічною реакцією кінетичний струм менший, ніж $i_{гр}$, розраховане за рівнянням Ільковича. На кінетичний струм впливають всі фактори, які можуть впливати на швидкість хімічної реакції: температура, pH, іонна сила розчину тощо. Наприклад, зі збільшенням температури кінетичний струм зростає. Енергія активації дифузійного становить 7-11 кДж/моль. Більші значення енергії активації свідчать про кінетичні обмеження струмів, а менші – про адсорбційні.

Якщо хімічна реакція передує електродній і струм повністю кінетичний, то його величина не залежить від висоти ртутного стовпа H, тоді як дифузійний струм залежить від $\sqrt{H}$*. Отож, досліджуючи залежність I від H, можна відрізнити ці два типи струмів.

В умовах хроновольтамперометрії згідно з рівнянням Рендлса–Шевчика дифузійний струм I_p прямопропорційний $\upsilon^{1/2}$. У випадку кінетичних струмів залежність I_p перестає бути прямопропорційною $\upsilon^{1/2}$, а значення $I_p/\upsilon^{1/2}$ зменшуються зі збільшенням швидкості розгортки.

Якщо хімічна реакція відбувається після реакції перенесення електронів, то в умовах класичної полярографії граничний струм не залежить від швидкості хімічної реакції (не відрізняється від дифузійного). Проте в умовах циклічної вольтамперометрії катодний і анодний піки відрізнятимуться між собою за висотою.

Треба зазначити, що для кінетичних струмів граничний струм також може бути лінійною функцією концентрації деполя-ризатора і його можна використовувати в аналізі. Проте лінійність графіка I від C треба перевіряти для визначених умов експе-рименту.

Особливу групу становлять *каталітичні* процеси. Каталітичний струм перевищує значення $i_{гр}$ для дифузійного електродного процесу, не ускладненого хімічними реакціями. Прикладом каталітичного струму може бути електровідновлення Fe^{3+} у присутності пероксиду гідрогену у кислому середовищі. При введенні у розчин H_2O_2 струм зростає, оскільки частина утворених іонів Fe^{2+} окиснюється до Fe^{3+}. Такий процес можна зобразити схемою

$$\begin{array}{c} Ox+ne \rightleftarrows Red+K \rightleftarrows Ox \\ \uparrow\!\!___

Каталітичний струм, так само як і кінетичний, не залежить від висоти ртутного стовпа. В умовах хронольтамперометрії каталітичні струми діагностують за такими критеріями:

- зміщення потенціалу у позитивніший бік зі збільшенням швидкості потенціалу (~60/n мВ при 10-кратному збільшенні υ);
- незалежність сили струму піка від швидкості розгортки потенціалу υ.

Ці критерії придатні і до *каталітичних струмів виділення водню*. Велика перенапруга виділення водню на р.к.е. понижується при введенні деяких речовин. У результаті необоротні хвилі відновлення Гідрогену зміщуються в бік позитивніших потенціалів. За величиною каталітичні струми значно більші від дифузійних струмів. Речовини, які понижують перенапругу виділення, водню поділяють на дві групи:

- деполяризатори, які після розряду на електроді утворюють на його поверхні каталітично активні продукти (активні центри). До них належать іони металів групи платини та їхні комплексні сполуки. Оскільки перенапруга виділення водню на цих металах менша, ніж на ртуті, то розряд іонів Гідрогену в місцях згромадження атомів цих металів на поверхні електрода проходить легше, ніж на чистій поверхні ртуті;
- сполуки з протонодонорними функціональними групами. До цієї групи каталізаторів належать деякі органічні сполуки (наприклад, піридин, білки) і координаційні сполуки перехідних металів, зокрема Ni і Co. Механізм каталітичного виділення водню для органічних сполук можна зобразити такою схемою:

$$B + H^+ \leftrightarrow BH^+, \quad (1)$$

$$BH^+ + e \leftrightarrow BH^0. \quad (2)$$

Бімолекулярна взаємодія призводить до регенерації непротонованої форми В і виділення H_2

$$2BH^0 \rightarrow 2B + H_2. \quad (3)$$

Форма В протонується знову і цикл повторюється. Це призводить до збільшення граничного струму на кілька порядків порівняно з дифузійним струмом речовини В, тому його використовують в аналізі для визначення ультрамалих концентрацій ($1 \cdot 10^{-8}$ М).

Максимуми каталітичних струмів у деяких випадках не залежать від висоти ртутного стовпа, а в інших – зростають із його зменшенням. Зі збільшенням концентрації каталізатора висота каталітичної хвилі набуває граничного значення. Максимум каталітичного струму зростає зі збільшенням буферної ємності, досягаючи межі при достатній концентрації буферного розчину. Каталітичний струм залежить від pH і проходить через максимум, положення якого збігається зі значенням pK органічної сполуки.

Дифузійні та кінетичні електродні процеси характеризуються однорідним розподілом деполяризатора в об'ємі розчину і в прилектродному шарі. Проте існують речовини, здатні специфічно адсорбуватись на поверхні електрода. Адсорбуватись можуть деполяризатор та продукти його окислення чи відновлення. Адсорбуватись можуть й інші речовини, які є в розчині. Сильна адсорбція деполяризатора чи продукту електрохімічної реакції на поверхні електрода здебільшого є причиною виникнення додаткових хвиль на полярограмах (чи піків в умовах хронопотенціометрії) – після- або передхвиль (рис. 6.14). Деколи простежується лише одна хвиля, але вона відрізняється за формою від звичайних полярограм наявністю максимумів замість плато граничного струму.

Із підвищенням температури висоти адсорбційних хвиль зменшуються, енергія активації адсорбційного струму менша від 7 кДж/моль. Залежність граничного адсорбційного струму від концентрації деполяризатора у широких межах концентрацій має

вигляд кривої Ленгмюра. Тому одним з діагностичних критеріїв адсорбційних хвиль є незалежність $i_{гр}$ від концентрації при великих концентраціях деполяризатора. Проте у розведених розчинах граничний адсорбційний струм також може бути лінійною функцією концентрації деполяризатора і його можна використовувати в аналізі. Завдяки адсорбції деяких органічних речовин і комплексних сполук їх можна визначати методом інверсійної вольтамперометрії з адсорбційним нагромадженням на стаціонарному електроді (див. далі).

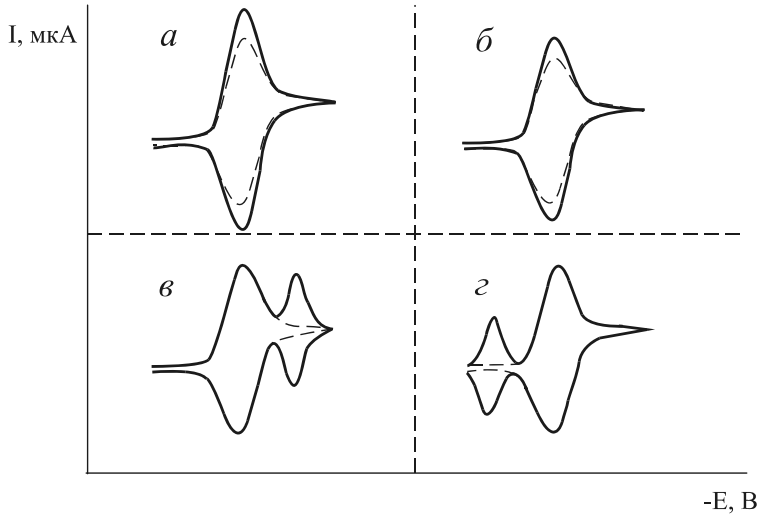


Рис. 6.14. Циклічні вольтамперограми процесів, ускладнених адсорбційними явищами (*а* – слабка адсорбція деполяризатора; *б* – слабка адсорбція продукту електродного перетворення; *в* – сильна адсорбція деполяризатора; *г* – сильна адсорбція продукту електродного перетворення)

6.2.5. Інверсійна вольтамперометрія

Радикальним способом підвищення чутливості визначення елементів є концентрування визначуваної речовини. Суть методу

інверсійної вольтамперометрії (ІВА) полягає в електрохімічному концентруванні визначуваної речовини на поверхні стаціонарного електрода з наступним вольтамперометричним аналізом концентрату. Оскільки вміст визначуваної речовини в концентраті на декілька порядків перевищує її вміст у розчині, то величина аналітичного сигналу різко зростає.

Стаціонарним електродом може бути висяча ртутна крапля або будь-який твердий електрод. У цьому випадку вся вольтамперна залежність реєструється на тій самій поверхні, тобто поверхня електрода не оновлюється у процесі аналізу.

Найширше в ІВА використовують стаціонарні ртутні електроди, особливо для визначення металів, здатних утворювати амальгаму. З цією ж метою застосовують плівкові ртутно-графітові електроди. Електроди зі шляхетних металів (Pt, Au, Ag, Ir, Rh, Pd) використовують рідко, оскільки на них мала перенапруга виділення водню. Ще одне обмеження їхнього використання полягає в утворенні оксидних плівок на поверхні. Тому підготування поверхні електродів для ІВА має особливе значення. Для цього використовують два способи механічної обробки електродів – оновлення зрізанням тонкого шару електрода та полірування абразивним матеріалом. Деколи використовують термічну регенерацію при температурі 600–1100°С. Останнім часом активно використовують електрохімічні способи регенерації електродної поверхні, які полягають у багатократній поляризації електродів циклічними імпульсами спеціальної форми. Проте проблема регенерації твердих стаціонарних електродів ще не вичерпана.

Для концентрування визначуваних речовин на індикаторному електроді використовують електрохімічні та хімічні реакції, для яких можна визначити три групи.

1. Електрохімічне концентрування визначуваного елементу на поверхні ртутного або твердого електрода. Вміст визначуваної речовини знаходять за величиною анодного струму розчинення

металу, який виділився на електроді у процесі електролізу досліджуваного розчину.

2. Утворення малорозчинних хімічних сполук на поверхні електрода. Утворені сполуки електрохімічно окиснюють або відновлюють і вимірюють струм.
3. До третьої групи належать методи, які ґрунтуються на адсорбційному концентруванні поверхнево-активних речовин на поверхні електрода. Потім адсорбційну плівку окиснюють або відновлюють і реєструють вольтамперограму. Адсорбційні процеси використовують для неорганічних і для органічних речовин.

Розглянемо детальніше кожну з цих груп.

Електрохімічне концентрування визначуваного елемента у вигляді металу на поверхні електрода найпоширеніше і найбільше вивчено. Концентрат, який виділився на електроді, електрохімічно окиснюють і вимірюють анодний струм. Вольтамперограма має вигляд піка, розміщення якого на осі потенціалів характеризує природу визначуваного компонента, а висота пропорційна концентрації іонів металу у розчині за сталих умов електронагромадження (рис. 6.15).

Попереднє концентрування металу за схемою $M^{z+}+ze \rightarrow M^0$ зазвичай проводять при потенціалі граничного струму досліджуваного іона (на 300–400 мВ негативніше від потенціалу півхвилі). Якщо утворення концентрату на твердих електродах реалізується практично для всіх металів, то можливості ртутного електрода обмежені. Його не можна використовувати для визначення металів, потенціали анодного окиснення яких додатніші, ніж для ртуті (Ag, Au, Pd і ін). Майже неможливе визначення Fe, Ni, Co, що пов'язане з їхньою малою розчинністю у ртуті. Лужні та лужноземельні метали мають такі від'ємні потенціали відновлення, що їх концентрування з водних розчинів практично неможливе. Головно ці метали визначають в органічних середовищах на фоні четвертинних амонійних солей. Ці визначення не відзначаються селективністю, оскільки потенціали окиснення лужних і лужноземельних металів близькі.

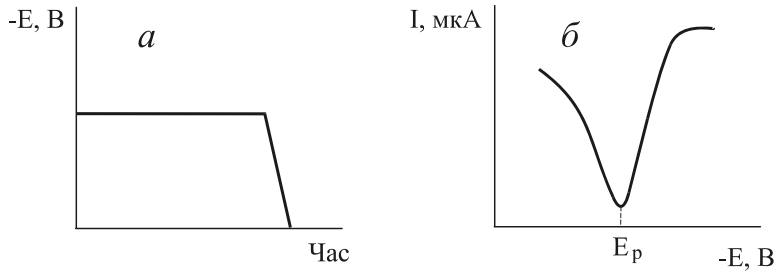


Рис. 6.15. Зміна потенціалу у часі (*а*) і вольтамперна крива (*б*) в інверсійній вольтамперометрії

Найліпше на ртутному стаціонарному електроді визначаються метали, які утворюють амальгами. До них належать Ga, In, Tl, Zn, Cd, Pb, Bi, Cu, Ge, Sn, Se, Te, Sb. Загальних закономірностей між розчинністю металів у ртуті і їхніми фізико-хімічними характеристиками немає, хоча у багатьох випадках виявлена взаємодія між ртуттю і розчиненим у ній металом з утворенням інтерметалічних сполук змінного складу. У табл. 6.1 подано головні характеристики інверсійно вольтамперометричного визначення деяких металів на ртутному електроді.

Таблиця 6.1

Вольтамперометричні характеристики амальгам деяких металів в 0,1 моль/л розчинах індиферентних електролітів (V=5 мл; t = 3 хв; ν = 400мВ/с; C = $3\cdot10^{-8}$ г/мл)

Іон	NaCl		HCl		KOH		NH_4F	
	E_p, В	$i_p\cdot10^8$, А	E_p, В	$i_p\cdot10^8$, А	E_p, В	$i_p\cdot10^8$, А	E_p, В	$i_p\cdot10^8$, А
Cu^{2+}	–0,12	3,5	–0,16	5,0	–0,05	15,0	–0,07	6,0
Cd^{2+}	–0,61	7,0	–0,64	8,5	–0,63	7,5	–0,62	8,0
In^{3+}	–0,46	5,6	–0,59	0,1	–0,66	8,0	–0,60	13,0
Pb^{2+}	–0,41	6,5	–0,44	10,0	–0,49	7,7	–0,43	9,0
Tl^{+}	–0,50	20,0	–0,54	13,5	–0,51	13,0	–0,51	24,0
Zn^{2+}	–0,97	8,0	–0,91	7,5	–1,07	26,0	–1,02	13,0

У разі реєстрації аналітичного сигналу (при розчиненні металу із амальгами) використовують будь-який метод вольтамперометрії.

Якщо метал не утворює амальгаму або його розчинність у ртуті дуже мала, то для нагромадження використовують тверді електроди. При електрохімічному розчиненні осадів на твердих електродах часто виникає два, а інколи й три піки анодного окиснення осадженої речовини. Поряд з головним піком реєструють ще додаткові при додатніших потенціалах. Це пов'язано з різним енергетичним станом атомів металу на поверхні електрода: перший моношар пов'язаний з поверхнею електрода сильніше, ніж наступні.

Елементи підгрупи платини, крім паладію, не вдалось виділити в металічному стані навіть на твердих електродах.

У табл. 6.2 наведено головні характеристики інверсійно вольтамперометричного визначення деяких металів на ртутному електроді.

Таблиця 6.2

Характеристики процесів відновлення-окиснення деяких металів на графітових електродах (t = 2 хв; ν = 1 В/хв; C = $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л)

Іон	Фоновий електроліт	$E_{1/2}$, В	E_e, В	E_p, В
Ag^+	KNO_3, 1 моль/л	+0,05	–0,4	+0,10
	KSCN, 1 моль/л	–0,30	–0,6	–0,15
	H_2SO_4, 0,2 моль/л	+0,02	–0,6	+0,15
Au^{3+}	HCl, 1 моль/л	+0,50	–0,2	+0,50
	HNO_3, 1 моль/л	+0,75	–0,2	+0,80
	KSCN, 1 моль/л (pH 8)	+0,40	–0,6	+0,40
Hg^{2+}	KNO_3, 0,1 моль/л	–0,10	–0,4	+0,10
	KSCN, 1 моль/л	–0,25	–0,6	–0,12
Pd^{2+}	H_2SO_4, 1 моль/л	–	–0,6	+0,40
	$HClO_4$, 1 моль/л	–	–0,4	+0,35
	HCl + KCl, 1 моль/л	–	–0,6	+0,40
Te^{4+}	HCl, 1 моль/л	–	–0,6	+0,37
	KBr, 1 моль/л (pH 2)	–	–0,6	+0,25
Fe^{3+}	Натрій тартрат, 0,05 моль/л (pH 2)	–	–1,6	–0,60

Окрему групу становлять ІВА методи, в основу яких покладено утворення малорозчинних сполук на поверхні робочого електрода одним або кількома компонентами досліджуваного

розчину. Осади можуть утворюватися при взаємодії визначуваних компонентів з матеріалом електрода. Наприклад, при анодній поляризації ртутного або срібного електрода відбувається електрохімічне розчинення матеріалу електрода з утворенням іонів Hg^{2+} чи Ag^{+}, які реагують з компонентами розчину з утворенням малорозчинних осадів на електроді. При зворотній поляризації електрода осади розчиняються і виникає катодний струм. Цей метод використовують здебільшого для визначення аніонів: Cl^{-}, Br^{-}, J^{-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}, NO_3^{-}, MoO_4^{2-}, WO_3^{-}.

Важкорозчинні сполуки можуть утворюватись внаслідок електрохімічної реакції визначуваних іонів, яка призводить до зміни їхнього ступеня окиснення. У табл. 6.3 подано оптимальні умови концентрування окремих елементів у вигляді малорозчинних сполук (оксидів, гідроксидів, солей). Далі ці сполуки електрохімічно відновлюють або окиснюють і вимірюють струм. Так можна визначити Cu, Hg, Tl, Fe, Ni, Co, Mn, V, Mo, W.

Проте сьогодні ця група ІВА методів має обмежене застосування, оскільки є методи з ліпшими метрологічними характеристиками.

Таблиця 6.3

Характеристики електродних процесів при утворенні малорозчинних сполук

Елемент	Електродна реакція	Електроліт	$E_{1/2}$, В	E_e, В	E_p, В
Cr	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^{-} \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^{-}$	0,4 моль/л NH_4Cl + 0,1 моль/л NH_4OH	–0,45	–0,7	+0,6
	$Mn^{2+} + 4JO_3^{-} \rightarrow Mn(JO_3)_4\downarrow + 2e$	0,02 – 0,2 моль/л HNO_3 + 0,003 моль/л KJO_3	+1,3	+1,4	+1,1
Mo	$MoO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e \rightarrow MoO_2\downarrow + 2H_2O$	0,5 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ + 0,05 моль/л ЕДТА	–	–1,4	–0,15
Pb	$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow + 4H^{+} + 2e$	Буферний розчин (pH 1–13)	–1,4÷ –0,5	–1,6÷ –0,7	–0,8÷ –0,0
Re	$ReO_4^{2-} + 4H^{+} + 3e \rightarrow ReO_2\downarrow + 2H_2O$	4 –5 моль/л H_3PO_4	–0,8	0,9	–0,25
Tl	$Tl^{+} + 3OH^{-} \rightarrow Tl(OH)_3\downarrow + 2e$	0,35 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ + NH_4OH (pH 7)	+1,0	+1,2	+0,3

Адсорбційне концентрування у методі ІВА пов'язане з використанням поверхнево-активних речовин, які вводять у досліджуваний розчин. Суттєвим є те, щоб потенціали електроперетворення органічного реагенту і його сполуки з металом відрізнялись на максимально можливу величину. Нижня межа визначення – 10^{-7} – 10^{-8} моль/л.

Схематично процес адсорбційного концентрування можна зобразити схемою

$$xM^{z+} + yL^{-} \rightarrow [M_xL_y^{(xz-y)+}]_{розчин};$$

$$[M_xL_y^{(xz-y)+}]_{розчин} \rightarrow [M_xL_y^{(xz-y)+}]_{адсорб}.$$

Переважно використовують розчини, в яких $C_L >> C_{Me}$.

Можливий і другий механізм адсорбційного концентрування. У цьому випадку адсорбується ліганд $L_{розч} \rightarrow L_{адс}$, який реагує з іонами Me^{z+} на електроді

$$xM^{z+} + yL_{адс} \rightarrow [M_xL_y^{(xz-y)+}]_{адс}.$$

Надалі реєструють струми окиснення (відновлення) адсорбованих компонентів.

Якщо електрохімічно активний комплекс з органічним реагентом утворює не визначуваний іон металу, а продукт його електрохімічного перетворення, то процес адсорбційного концентрування описується схемою

$$xM^{z+} \pm ne \rightarrow xM^{(z \pm n)+};$$

$$xM^{(z \pm n)+} + yL^{-} \rightarrow [M_xL_y^{x(z \pm n - y)+}]_{адс}.$$

У табл. 6.4 подано умови визначення деяких металів методом ІВА після адсорбційного концентрування.

Таблиця 6.4

Умови ІВА визначення деяких металів після адсорбційного концентрування у вигляді комплексів з органічними реагентами

Іон	Реагент	Склад електроліту	Електрод	E_e, В	E_p, В
Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,7)	CPE	–0,6	–0,95÷ –1,03
Mg^{2+},Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	Солохромфіолетовий RS	Аміачний буфер (pH 9,5)	CPE	–0,8	–1,05÷ –1,08
Al^{3+}	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,5)	CPE	–0,45	–0,61
Ga^{3+}	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,5)	CPE	–0,4	–0,56
In^{3+}	8-оксихінолін	Ацетатний буфер (pH 4,0)	CPE	–0,5	–0,62
Mo^{6+}	Капролактам	1 M HCl + 0,03 MKSCN	ГЕ	–0,2	+1,10
	Антипірин	0,5 M HCl + 0,03 M KSCN	ГЕ	–0,3	+1,10
Ni^{2+}	Диметилгліоксим	0,2 M NH_4Cl + 0,1 M триетиламін	РГЕ	–0,75	–1,04
Pd^{2+}	Диметилгліоксим	Ацетатний буфер (pH 5,15)	CPE	–0,2	–0,74
Sm^{3+}	Купферон	0,05 M NH_4Cl	CPE	–0,3	–1,21
Sn^{4+}	Трополон	Ацетатний буфер (pH 4,0)	CPE	–0,4	–0,65
	Цистеїн	0,4 M $NaNO_3$	CPE	–0,5	–1,10
Th^{4+}	Теноїлтрифторацетон	Ацетатний буфер (pH 5,2)	CPE	–0,1	–0,62
UO_2^{2+}	ПАР	Боратний буфер (pH 8,8 – 9,8)	CPE	–0,4	–0,65
Zr^{4+}	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,6)	CPE	–0,3	–0,48

Методом ІВА з адсорбційним концентруванням можна визначати й органічні сполуки (табл. 6.5).

Таблиця 6.5

Приклади ІВА визначення органічних речовин з адсорбційним концентруванням

Речовина	Склад електроліту	Електрод	E_e, В	E_p, В
1	2	3	4	5
Атропін	0,05 моль/л KOH	CPE	–0,7	–1,35
Допамін	0,1 моль/л HCl	Pt	–0,2	–0,45

Закінчення табл. 6.5

1	2	3	4	5
Кодеїн	1 моль/л NaOH	СРЕ	–0,7	–1,12
Кокаїн	0,05 моль/л NaOH	СРЕ	–0,7	–1,20
Мітоміцин	Суміш H_3BO_3 + NaOH (pH 10)	СРЕ	–0,2	–0,18
Окситетрациклін	0,5 моль/л $NaClO_4$ (pH 2)	СРЕ	–0,5	–1,06
Парацетамол	Ацетатний буфер (pH 4,7)	СВ	–0,1	–0,55
Стрептоміцин	0,01 моль/л NaOH	СРЕ	–1,2	–1,58
Цистеїн	Буфер Бріттона–Робінсона (pH 8,0)	РПЕ	–0,05	–0,35
Еритроміцин	Фосфатний буфер (pH 7,4)	СРЕ	–1,0	–1,25

Особливо цікавими є способи адсорбційного концентрування на електродах з модифікованою поверхнею. Електродам надають специфічних властивостей, наносячи на їхні поверхні полімерні плівки, пришиваючи функціональні групи або ферменти тощо. Це підвищує селективність ІВА визначень. Модифікування електродної поверхні забезпечує вибіркове визначення сполук з близькими окиснювально-відновними властивостями, сполук електрохімічно інертних на звичайних електродах, у випадках, коли пряме детектування вимагає високих потенціалів.

Метод ІВА використовують і для аналізу твердих речовин. Метод почав швидко розвиватись після створення вугільного пастового електрода. Тверді речовини вводять у пасту електрода, це дає змогу реєструвати аналітичний сигнал, пов'язаний з електрохімічним перетворенням визначуваних компонентів. Такий електрод називається вугільно пастовим електроактивним електродом (ВПЕЕ). Паста відіграє роль провідного середовища, в якому рівномірно розподілені частинки досліджуваної твердої речовини. Електрохімічний процес локалізується на межі поділу електрод/розчин. Поверхня ВПЕЕ гідрофобна, оскільки паста містить органічні речовини, що не змішуються з водою. Проникнення електроліту в об'єм електрода не відбувається і після збіднення поверхневого шару електрохімічна реакція припиняється.

Вольтамперні криві, зняті на таких електродах, мають звичайну форму, типову для вольтамперограм на стаціонарних

електродах. Потенціал піка вольтамперограми визначається не лише природою визначуваної речовини, а й умовами експерименту (швидкістю зміни напруги поляризації, концентрацією речовини у пасті, її складом тощо). Тому стандартизація умов поміру має особливе значення.

Використовують ВПЕЕ для вивчення сульфідних матеріалів, оксидів, солей металів у різних ступенях окислення, фазового складу твердих речовин, металовмісних композицій тощо.

6.3. Амперометричне титрування

Амперометричне титрування – це різновид одного з електрохімічних методів об'ємного аналізу. У цьому методі визначають момент еквівалентної взаємодії, вимірюючи величину граничного дифузійного струму в процесі титрування. До індикаторного електрода прикладають постійне значення потенціалу стосовно електрода порівняння.

Амперометричне титрування може ґрунтуватись на будь-якій стехіометричній хімічній реакції. На цій підставі розрізняють методи за реакцією осадження, комплексоутворення, окисно-відновне і кислотно-основне амперометричного титрування. Зв'язок між амперометричним титруванням і вольтамперометрією наочно видно на рис. 6.15.

На рис. 6.15, *а* зображено серію полярограм з різною концентрацією електроактивних іонів. Нехай у процесі титрування концентрація цих іонів зменшується. Якщо не реєструвати всю вольтамперну криву, а вимірювати лише силу струму при потенціалі граничного струму, то отримаємо залежність, зображену на рис. 6.15, *б*. Переважно потенціал індикаторного електрода встановлюють на 0,1–0,3В від'ємніший (у випадку відновлення) чи додатніший (у випадку окиснення) від потенціалу півхвилі.

Якщо потенціал вибрано правильно, то прямолінійна залежність I – C зберігається в широкому інтервалі концентрацій.

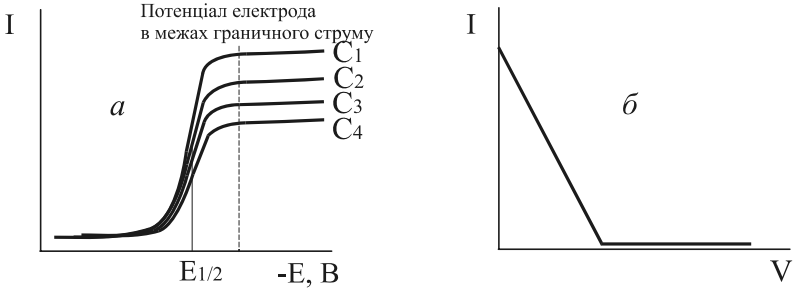


Рис. 6.15. Зміна вольтамперних кривих із зменшенням концентрації електроактивної речовини $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ (*а*); крива амперометричного тирування (*б*)

У ході титрування контролюють струм, зумовлений визначуваною речовиною, титрантом або продуктом реакції, при постійному потенціалі робочого електрода, який вибирають у межах граничного дифузійного струму. Форма кривих амперометричного титрування залежить від величини вибраного потенціалу і від того, який із компонентів реакції є електрохімічно активним. Наприклад, розглянемо амперометричне титрування методом осадження іонів Pb^{2+} хромат-іонами. Залежно від потенціалу робочого електрода (катода) можна отримати криві титрування різної форми (рис. 6.16):

- при потенціалі катода –0,8 В до точки еквівалентності через комірку протікає струм, спричинений відновленням іонів Pb^{2+}. При додаванні титранту їхня концентрація зменшується, тому зменшується струм. Після точки еквівалентності у розчині з'являються хромат-іони, які відновлюються до Cr(III), внаслідок чого струм зростає (рис. 6.16, *а*). Різний нахил прямолінійних ділянок

зумовлений різним значенням коефіцієнтів дифузії реагуючих речовин;

- при потенціалі катода 0 В іони Pb^{2+} не відновлюються, тому до точки еквівалентності через комірку протікає невеликий залишковий струм. Після точки еквівалентності у розчині з'являються хромат-іони, які здатні відновлюватися до Cr(III) навіть при 0 В. Тому після точки еквівалентності струм зростає (рис. 6.16, *б*).

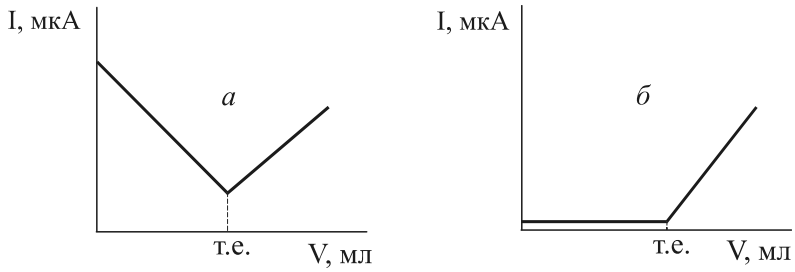


Рис. 6.16. Криві амперометричного титрування іонів Pb^{2+} хромат-іонами при потенціалах індикаторного електрода –0,8 В (*а*) і 0 В (*б*)

Якщо визначувана речовина неелектроактивна в доступній області потенціалів, то використовують електрохімічно активний титрант. До того часу, доки титрант витрачається на реакцію з визначуваною речовиною, через комірку протікає лише залишковий струм. Після точки еквівалентності при надлишку титранту струм зростає. Наприклад, титрування іонів Mg^{2+} розчином 8-оксихіноліну, який відновлюється на р.к.е. при потенціалі -1,6 В стосовно н.к.е. Крива амперометричного титрування виглядає так само, як на рис. 6.16, *б*.

Прикладом титрування, коли реєструють струм відновлення продукту реакції, є титрування As(V) розчином KI

$$HAsO_4^{2-}+2I^-+2H^+= HAsO_3^{2-}+I_2+H_2O.$$

Внаслідок відновлення вільного йоду струм зростає до точки еквівалентності, а далі залишається постійним (рис. 6.17, *а*).

У випадку, коли ні визначувана речовина, ні титрант, ні продукт реакції не є електродно активними для визначення кінцевої точки титрування, то використовують амперометричні індикатори. Це речовини, які відновлюються (окиснюються) на електроді і взаємодіють із титрантом слабше, ніж визначувана речовина. Концентрація індикатора зміниться тільки тоді, коли вся визначувана речовина буде відтитрована. Нариклад, визначення іонів Ca^{2+} титруванням комплексоном ІІІ, з індикатором іонами Zn^{2+}. Іони Ca^{2+} і ЕДТА не відновлюються на р.к.е. У процесі титрування зв'язуються спочатку іони Ca^{2+}, тому струм, спричинений відновленням іонів Zn^{2+}, залишається постійним до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності титрант реагує з іонами Zn^{2+} і струм зменшується (рис. 6.17, *б*).

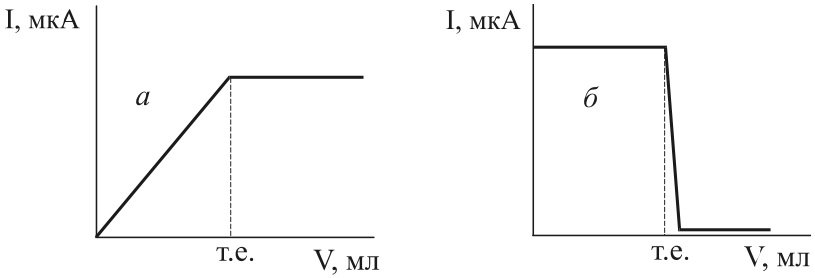


Рис. 6.17. Криві амперометричного титрування у випадку електроактивного продукту хімічної реакції (*а*) і використання амперометричного титранту (*б*)

На практиці на кривих титрування простежуються не такі гострі злами, як на теоретичних кривих. Можливі випадки, коли на кривих титрування взагалі немає прямолінійної ділянки. Це зумовлено великим розведенням у процесі титрування. У такому випадку виміряне значення сили струму треба відкоректувати за формулою

$$I^* = I \times \frac{V_t + V_п}{V_п},$$

де I^* – виправлений струм; I – виміряний струм; $V_п$ – об'єм проби; V_t – об'єм доданого титранту.

Для зменшення впливу розведення розчинів треба використовувати у 10–20 разів концентрованіші розчини титрантів, ніж розчини визначуваних речовин.

До переваг амперометричного титруваня належать: можливість титрування мутних і забарвлених розчинів, висока чутливість визначення (10^{-6}М), можливість визначення кількох речовин із однієї проби (наприклад, іони Ba^{2+} і Pb^{2+} титруванням $K_2Cr_2O_7$).

6.3.1. Амперометричне титрування з двома поляризованими електродами

У цьому методі амперометричного тирування використовують два індикаторні поляризовані електроди, переважно платинові, хоча можуть бути й інші інертні електроди. До електродів прикладають невелику напругу (10–500 мВ) і реєструють силу струму в процесі титрування. У цьому методі має значення лише різниця потеціалів між двома електродами. Потенціали кожного окремого з електродів залишаються невідомими внаслідок відсутності електрода порівняння.

До початку титрування струм через комірку не протікає, оскільки при такій малій різниці потенціалів за відсутності редокс пари електродні процеси не відбуваються. Після введення титранту виникає окисно-відновна пара, утворена визначуваною речовиною, а після точки еквівалентності виникне нова електродна пара, утворена титрантом. Присутність окисно-відновних пар спричиняє виникнення струму. Форма кривих титрування з двома поляри-

зованими елекродами залежить від оборотності утворюваних окисно-відновних пар.

Розглянемо титрування оборотної редокс системи визначуваної речовини оборотною парою титранту, наприклад, титрування Fe^{2+} іонами Ce^{4+}: $Fe^{2+}+Ce^{4+}=Fe^{3+}+Ce^{3+}$. Додавання до проби перших крапель титранту спричинить виникнення окисно-відновної пари Fe^{3+}/Fe^{2+}. Оскільки ця пара повністю оборотна, то відновлення Fe^{3+}на катоді й окиснення Fe^{2+} на аноді відбувається за мінімальної різниці потенціалів. Тому у комірці виникає струм, який зростає до ступеня відтитрованості 50%, при якому концентрації обидвох компонентів пари Fe^{3+}/Fe^{2+} стануть однаковими. Потім струм зменшується до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності у розчині виникає нова оборотна окисно-відновна пара Ce^{4+}/Ce^{3+} і струм знову зростає (рис. 6.18, *а*).

При титруванні оборотної окисно-відновної пари необоротною крива амперометричного титрування виглядає як на рис. 6.18, *б*. Після точки еквівалентності внаслідок необоротності пари, утвореної титрантом, електроди поляризуються і струм не протікає. Таку криву можна отримати, титруючи іони Fe^{2+} калію перманганатом або йод розчином тіосульфату.

Якщо титрується електрохімічно необоротна система, а титрант утворює оборотну окисно-відновну пару, то до точки еквівалентності струму не буде, а після точки еквівалентності він різко зросте (рис. 6.18, *в*). Так виглядатимуть криві титрування As(III) розчином брому, тіосульфату розчином йоду, калію перманганату сіллю Мора.

Оскільки у титруванні з двома поляризованими електродами не використовується електрод порівняння, то метод виявляється особливо зручним у неводних розчинах. Практично важливим прикладом такого титрування є визначення води за Фішером. Метод ґрунтується на окисненні SO_2 у метанольному розчині, яке відбувається лише у присутності води: $I_2+2H_2O+SO_2=SO_4^{2-}+2I^-+4H^+$. Крива титрування виглядає як на рис.6.18, *в*, оскільки після

відтитровування всієї води у системі з'являється оборотна пара $I_2/2I^-$ і струм у комірці зростає.

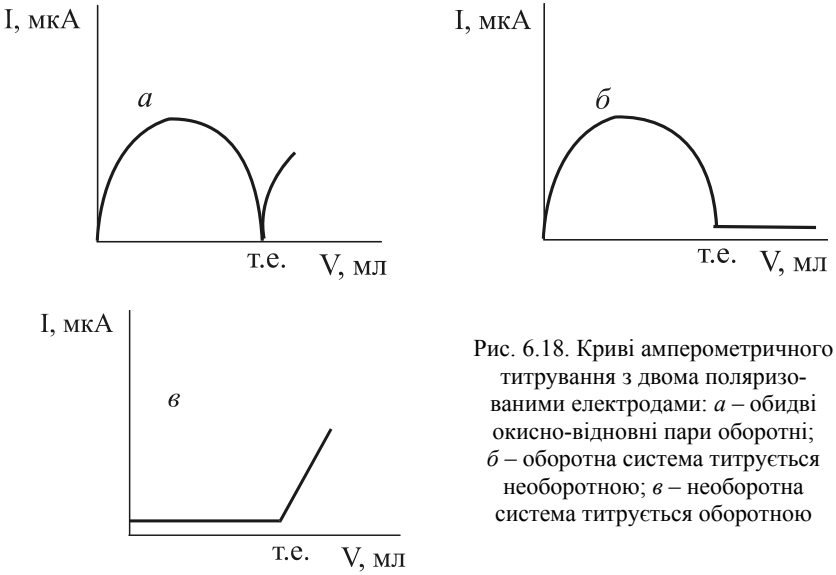


Рис. 6.18. Криві амперометричного титрування з двома поляризованими електродами: *а* – обидві окисно-відновні пари оборотні; *б* – оборотна система титрується необоротною; *в* – необоротна система титрується оборотною

Метод амперометричного титрування з двома поляризованими електродами простий в апаратурному оформленні, оскільки не використовуються електроди порівняння і немає потреби використовувати солеві містки. Часто відпадає потреба побудови кривої титрування, оскільки точку еквівалентності можна виявити за різким зникненням або виникненням струму.

6.4. Вольтамперометрія органічних сполук

Здатність органічних сполук відновлюватися (окислюватися) на електроді при певному потенціалі пов'язують з наявністю в сполуках електрофорних груп. Термін "електрофор" використо-

вують для окреслення функціональної групи, наявність якої визначає здатність молекули до електровідновлення чи електроокислення. Проте бувають випадки, коли в структурі молекули є електрофорна група, але вона електрохімічно інертна в доступній ділянці потенціалів. Для проходження електрохімічної реакції треба створити певні умови: розчинник, фоновий електроліт, pH середовища, залишкова вода в органічних розчинниках тощо. Природа електрода і стан його поверхні також належать до важливих чинників виявлення електрохімічної активності органічних сполук.

Електродні процеси за участю органічних речовин дуже часто призводять до розриву або утворення нових ковалентних зв'язків. Наприклад, при електровідновленні етилйодиду, хлороформу та інших галогеналкілів

$$C_2H_5I + 2e + 2H^+ \rightarrow C_2H_6 + I^-.$$

Наявність у молекулі груп, які не вступають в електрохімічну реакцію, але полегшують або утруднюють відновлення чи окислення електрофорної групи, має суттєвий вплив на електрохімічні властивості органічних сполук.

Перелік деполяризаторів, які містять електрофорні групи, охоплює всі класи органічних сполук: ненасичені вуглеводні, галогенпохідні, нітроген- і сульфурвмісні сполуки, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, ароматичні гетероциклічні, металорганічні сполуки та ін. Електродні процеси відновлення (окиснення) органічних речовин дуже часто ускладнені хімічними стадіями. Хімічні реакції можуть відбуватися до і після перенесення електронів. Тому середовище впливає на електродні перетворення органічних сполук у двох основних аспектах:

- безпосередньо на перенесення електронів;
- на спряжені з електродним процесом хімічні реакції.

Найпоширенішою в органічній електрохімії спряженою реакцією є протонізація. Особливість реакції протонізації – вона

відбувається в деякому об'ємі реакційного шару поблизу електродної поверхні. Товщина цього шару μ дорівнює відстані, яку може пройти електрохімічно активна (протонізована) частинка АН або BH^+ за час свого існування.

Вплив концентрації іонів гідроксонію виявляється на значеннях I та $E_{1/2}$. Якщо іони гідроксонію беруть участь у потенціалвизначуваній стадії, то зі зростанням pH значення $E_{1/2}$ стає від'ємнішим. Для оборотних процесів залежність $E_{1/2}$ від pH описується рівнянням

$$E_{1/2} = E^0 - m\frac{2{,}3RT}{nF}pH,$$

де m – кількість протонів, які беруть участь в електрохімічній реакції; E^0 – стандартний потенціал редокс системи при $[H^+]$=1моль/л.

У широкому інтервалі pH ця залежність $E_{1/2}$ – pH має S-подібний вигляд. У кислих розчинах $E_{1/2}$ практично не залежить від pH, оскільки відновленню піддається непротонована форма деполяризатора.

На кінетику електродних реакцій значно впливає будова подвійного електричного шару, яка залежить від природи та концентрації фонового електроліту. Для катіонів і нейтральних частинок збільшення концентрації фонового електроліту зміщує $E_{1/2}$ у від'ємніший бік, а для аніонів, навпаки, – у бік додатніших значень потенціалу.

Механізм електродних реакцій залежить також від природи розчинника. Неводні розчинники у вольтамперометрії органічних сполук використовують не тільки для підвищення розчинності, а й для усунення різних чинників, які ускладнюють електродний процес. Для цього використовують переважно апротонні полярні розчинники: ДМФА, ДМСО, ацетонітрил, ацетон, тетрагідрофуран тощо. У таких середовищах практично повністю пригнічуються реакції протонізації, тому всі хвилі (піки) на вольтамперограмах відповідають перенесенню електронів. У водних розчинах багатоелектронні процеси (коли n дорівнює 2 чи більше) реєструються

здебільшого однією стадією. В апротонних розчинниках такі процеси розділяються на декілька окремих стадій, в яких переноситься по одному електрону. Отож, виникнення кількох "сходинок" на вольтамперних кривих в апротонних середовищах означає, що процес відбувається стадійно і на електроді утворюються проміжні продукти з високою реакційною здатністю. Крім того, у неводних середовищах зменшуються впливи адсорбційних ефектів, які ускладнюють поляризаційні криві.

Вольтамперометрія органічних сполук має важливе практичне значення. Наприклад, поліциклічні вуглеводні при невеликих анодних потенціалах здатні окиснюватися на графітовому електроді з утворенням одноелектронної хвилі окиснення. Цей метод з успіхом використовують для визначення бензапірену в об'єктах довкілля.

Феноли та поліфеноли відіграють суттєву роль у біологічних процесах, їх широко застосовують як антиоксиданти. Феноли можна визначити за хвилею окиснення на платиновому електроді, яка відповідає утворенню феноксилятних радикалів

$$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O^{\cdot} + H^+ + e.$$

Вольтамперометрію активно використовують для визначення органічних галогенпохідних. Електродний процес відновлення повністю необоротний і відбувається в одну стадію, яка не залежить від pH розчину. Продуктами відновлення є відповідний вуглево-день і галогенід іон. Полігалогенпохідні відновлюються ступенево, кожний ступінь відповідає розщепленню одного зв'язку карбон-галоген за участю двох електронів

$$RCH_{3-n}X_n + 2e + H^+ \rightarrow RCH_{4-n}X_{n-1} + X^-.$$

Полігалогенпохідні відновлюються легше, ніж монопохідні. Цю особливість використовують для вольтамперометричного визначення пестицидів. Метилхлорид відновлюється при -2,23В, ДДТ – при -0,80В, а γ-гексахлорциклогексан при -1,57В. Йодпохідні відновлюються легше за бромпохідні, ці легше за хлорпо-

хідні. Аліфатичні галогенпохідні з коротким ланцюгом відновлюються легше, ніж галогенпохідні з довгим ланцюгом або ароматичні похідні.

Запитання та задачі

1. Які характерні особливості електролітичної комірки для вольтамперометричних вимірювань і чим вони зумовлені?
2. Що означає термін індиферентний електроліт? Чому при полярографічних вимірюваннях потрібний надлишок індиферентного електроліту?
3. Яку роль виконує індиферентний електроліт при полярографічних помірах?
4. Чому величини $E_{1/2}$, E_p характеризують природу електроактивної субстанції?
5. За яких умов граничний струм на полярограмах дифузійний?
6. Чому полярографічні максимуми першого роду зникають у разі введення поверхнево-активних речовин?
7. В якому випадку доцільно використовувати терміни полярографія і вольтамперометрія?
8. Яку інформацію про електродний процес можна одержати з рівняння полярографічної хвилі?
9. Що є головним критерієм оборотності електродного процесу ?
10. В якому випадку можливе одночасне полярографічне визначення кількох іонів?
11. Які кількісні методи (градуйованого графіка, метод додавання стандартного розчину, метод стандартів) доцільно використовувати в аналізі складних реальних об'єктів?
12. Як можна покращити роздільчу здатність (селективність) методу класичної полярографії?
13. Чому методом класичної полярографії не можна визначати концентрації нижче, ніж 10^{-5} М?
14. У чому виявляється суть відмінності між методом класичної полярографії та методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу?
15. Які відмінності методу диференціальної імпульсної полярографії від класичної?
16. У чому виявляєтьсясуть методу інверсійної вольтамперометрії і чим зумовлена висока чутливість методу?

17. Які умови треба забезпечити для використання методу амперометричного титрування?
18. Що визначає вигляд кривих амперометричного титрування?
19. Які переваги методу амперометричного титрування перед прямою вольтамперометрією?
20. Обчислити величину граничного дифузійного струму для іонів, зазначених у таблиці, якщо концентрація розчину дорівнює 0,1 мг/мл

Варіант	Іон	Маса 10 крапель ртуті, г	Період крапання, с	Коефіцієнти дифузії, $D*10^5$, $см^2*с^{-1}$
1	Cd^{2+}	0,0382	4,5	0,72
2	Cd^{2+}	0,0420	3,0	0,72
3	Tl^{+}	0,0395	4,2	2,00
4	Cu^{2+}	0,0510	5,0	1,98
5	Pb^{2+}	0,0475	4,3	0,98
6	In^{3+}	0,0520	2,5	0,69
7	Zn^{2+}	0,0420	4,0	0,70
8	Pb^{2+}	0,0360	3,5	0,98
9	Cu^{2+}	0,0496	2,0	1,98
10	Cd^{2+}	0,0388	5,5	0,72

21. Для визначення вмісту Cd у напівпровідниках побудували градуйований графік

$C_{Cd}*10^4$, М	0,8	1,0	2,0	3,0	4,0
I, мкА	2,15	2,50	4,71	8,42	10,49

Наважку напівпровідникових сплавів розчиняли у кислоті і після відповідної обробки доводили об'єм розчину до 25,0 мл. Відбирали по 5,0 мл цього розчину, доводили до 25,0 мл аміачною буферною сумішшю і полярографували. Виконували три паралельні вимірювання. Визначити вміст Cd у напівпровідниках (у %), якщо одержали такі дані

Варіант	Наважка сплаву, мг	Результати трьох паралельних вимірювань I, мкА
1	85,6	4,60; 4,65; 4,63
2	102,5	5,10; 5,09; 5,07
3	108,0	8,13; 8,09; 8,12
4	95,4	4,31; 4,33; 4,30
5	90,1	4,88; 4,90; 4,87
6	78,3	3,89; 3,87; 3,88

7	75,0	4,00; 3,98; 4,01
8	112,2	4,05; 4,07; 4,08
9	115,1	8,12; 8,11; 8,14
10	71,5	2,83; 2,81; 2,79

22. Величина граничного дифузійного струму розчину $CdCl_2$ на фоні 0,1 М KCl становить 5,5 мкА. Протягом 110 с витікає 25 крапель ртуті, які мають масу 0,0725 г. Як зміниться сила струму відновлення іонів Cd^{2+}, якщо капіляр замінити іншим, з характеристиками, зазначеними у задачі 20?

23. На ртутному мікроелектроді з часом життя краплі 4,0 с і масою 10 крапель 40,8 мг одержали такі дані для стандартних розчинів $InCl_3$:

$C_{In}*10^5$, М	8,0	10,0	16,0	20,0	25,0
I, мкА	3,40	4,15	6,57	8,35	10,50

Обчислити концентрацію In^{3+} у розчині, для якого одержали I=5,15 мкА, якщо використовували капіляр з масою 10 крапель 33,9 мг і швидкістю витікання – 24 краплі за 1 хв.

24. Відновлення йодат-іона на р.к.е. відбувається згідно з рівнянням $IO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow I^- + 3H_2O$. Для $1{,}41*10^{-3}$ М розчину йодату в 0,1 М розчині HCl величина дифузійного струму дорівнює 37,1 мкА. Компоненти характеристики капіляра m=2,67мг/с, t=2,18с. Обчислити коефіцієнт дифузії йодат-іона. (Відповідь: $10{,}87*10^{-6}$ см^2/с).

25. При полярографічному визначенні вольфраму з використанням р.к.е. (m =2,14мг/с, t =4 с) одержано такі дані:

С, ммоль/л	1,15	4,3	8,3	11,9	15,5
I_d, мкА	2,25	8,5	17,0	25,0	33,0

Обчислити середнє значення коефіцієнта дифузії вольфраму і похибку його визначення, якщо процес відбувається за схемою $W(VI) + \bar{e} \rightarrow W(V)$.

26. У фосфатному буферному розчині з pH 7,0 (концентрація буферного розчину 0,1 М) вміст хінону $2{,}0*10^{-3}$ М, а гідрохінону – $1{,}0*10^{-3}$ М. Такий розчин при 293 К дає на р.к.е. складну катодно-анодну хвилю. Катодний дифузійний струм дорівнює 9,83 мкА, а анодний – 4,55 мкА. Потенціал півхвилі редокс-пари хінон-гідрохінон становить 0,039 В (нке). Визначити коефіцієнт дифузії гідрохінону, якщо для хінону його значення дорівнює $8{,}6*10^{-6}$ см^2/с. (Відповідь: $7{,}96*10^{-6}$ см^2/с).

27. Для визначення вмісту $NiSO_4*7H_2O$ у реактиві $CoSO_4*7H_2O$ наважку зразка масою 3,000 г розчинили в колбі місткістю 100,0 мл, додали потрібні реагенти і розчин розвели до риски. Відібрали 75,0 мл цього розчину, помістили в електролізер і виміряли дифузійний струм, який

дорівнював 1,97 мкА при -0,96 В (нке). Потім додали 4,00 мл $9{,}24*10^{-3}$ М розчину $NiCl_2$ і струм збільшився до 3,95 мкА. Обчислити масову частку нікелю сульфату в зразку солі кобальту (у %). (Відповідь: 0,25 %).

28. Для визначення Ni в латуні наважку сплаву розчинили в нітратній кислоті і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 200,0 мл. До аліквоти об'ємом 20,00 мл додали KCN, аміачний буферний розчин і розбавили до 50,0 мл. Одержали зміннострумову полярограму, виміряли висоту піка h_1 відновлення Ni^{2+}. До наступної аліквоти додали V мл стандартного 0,01 М розчину $NiCl_2$ і після проведення всіх операцій виміряли висоту піка h_2. Обчислити масову частку нікелю в латуні за такими даними:

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Наважка латуні, г	0,3184	0,2843	0,3009	0,2567	0,4827
h_1, мм	17,0	17,0	20,0	20,5	18,0
V, мл	10,00	5,00	5,00	5,00	10,00
h_2, мм	42,0	35,0	38,5	36,0	40,0

(Відповідь: **1)**1,26%; **2)**0,98%; **3)**1,06%; **4)**1,52%; **5)**1,00%).

29. Концентрацію V(V) у воді можна визначати методом інверсійної вольтамперометрії з комплексної сполуки з катехолом. Комплекс V - катехол концентрують на висячій ртутній краплі при -0,1 В (стосовно Ag/AgCl) і після накладання катодної розгортки отримують адсобційний пік, сила струму якого пропорційна концентрації V(V). Визначення проводили методом стандартних добавок і одержали дані:

$C_{добавки}*10^7$, М	0,2	0,4	0,8	1,2	1,8	2,8
I, нА	24	33	52	69	97	140

Обчислити концентрацію V(V) у воді. Вважати, що об'єм розчину при додаванні добавки не змінюється. (Відповідь: $3{,}5*10^{-8}$ М).

30. Для визначення Cu^{2+} у морській воді 20,00 мл її обробили сумішшю HNO_3+H_2O_2 та ультрафіолетовим випромінюванням, довели об'єм розчину до 25,00 мл, провели електроліз на висячій ртутній краплі при -0,3 В і одержали анодну інверсійну вольтамперограму з висотою піка 26,1 арбітражних одиниць. До наступних 20,00 мл досліджуваної води додали 0,10 мл стандартного $5*10^{-6}$М розчину і провели через всі стадії аналізу. Висота піка становила 38,4 арбітражної одиниці. Обчислити концентрацію Cu^{2+} у морській воді у мкг/л. (Відповідь: 3,37 мкг/л).

31. Наважку мінералу, що містить титан, розчинили в об'ємі 200,0 мл. Для 10,0 мл цього розчину величина граничного дифузійного струму становить 5,5 мкА, а після додавання 0,25 мл розчину сульфату титану (IV) з титром 0,0350 мг/мл величина струму збільшилася на 0,85 мкА.

Обчислити масову частку титану в мінералі (у %), якщо маса наважки 0,5650 г. (Відповідь: 2 %).

32. Для визначення плюмбуму в металічному цинку наважку цинку масою 9,44 г розчинили в кислоті і розвели розчином до об'єму 250,0 мл. Аліквоту одержаного розчину 25,0 мл і 5,0 мл 0,01 М стандартного розчину кадмію помістили в електролізер і зняли полярограму, для якої відношення дифузійних струмів плюмбуму і кадмію дорівнювало 1,76. Визначити вміст плюмбуму в цинку, якщо для 0,005 М розчину плюмбуму і 0,004 М розчину кадмію відношення величин струмів 1,22. (Відповідь: 1,6 %).

33. Для визначення плюмбуму в алюмінії наважку масою 5,1340 г розчинили в мірній колбі місткістю 50,0 мл. Висота хвилі для такого розчину становила 9,0 мм. Для стандартних розчинів плюмбуму одержали такі значення висот хвиль:

$C_{Pb}*10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Обчислити масову частку плюмбуму в алюмінії. (Відповідь: 0,0011%).

34. Чи можна кількісно визначати іони, перераховані нижче, за умови їхньої одночасної присутності без попереднього розділення?

а) методом класичної полярографії;

б) методом зміннострумової полярографії?

Відповідь обґрунтувати. Запропонувати фоновий електроліт:

1) Cd, Co, Ni ; 3) Pb, Co, Tl; 5) Pb, Tl, Zn;

2) Cd, Ni, Tl; 4) Cd, In, Zn; 6) Cd, Tl, Zn.

35. Для відновлення іонів Pb^{2+} на фоні 0,1 М калію нітрату методом класичної полярографії одержали такі дані:

-E, В (н.к.е.)	0,345	0,370	0,383	0,393	0,409	0,420
I, мкА	0,16	0,98	2,05	3,13	4,62	5,16

36. Граничний дифузійний струм дорівнює 5,67 мкА. Обчислити потенціал півхвилі та кількість електронів, які беруть участь у процесі відновлення. (Відповідь:-0,390 В; 2).

37. Яким є потенціал півхвилі відновлення іонів Fe^{2+} до Fe на р.к.е., якщо при температурі 20^0С одержали такі дані:

-E, В (н.к.е.)	0,395	0,406	0,415	0,422	0,431	0,445
I, мкА	0,48	0,97	1,46	1,94	2,43	2,92

Граничний дифузійний струм дорівнює 3,24 мкА.

(Відповідь: -0,417В)

38. Потенціал півхвилі відновлення іонів Pb^{2+} та Tl^{+} на фоні 1 М HCl дорівнює, відповідно, -0,44В та -0,45 В (н.к.е.), а на фоні 1М NaOH

потенціал півхвилі відновлення іонів Pb^{2+} становить -0,76 В, іонів Tl^{+} – -0,48В. Пояснити, чому зміна фонового електроліту по-різному впливає на процес відновлення цих іонів.

39. Обчислити константу стійкості та координаційне число центрального іона $[Cd(NH_3)_n]^{2+}$, якщо методом класичної полярографії одержали такі дані:

$-E_{1/2}$, В	0,694	0,729	0,775	0,796	0,810	0,840
C_{NH3}, М	0,10	0,20	0,50	0,75	1,00	2,00

Потенціал півхвилі відновлення іонів Cd^{2+} на фоні 0,2 М KCl дорівнює -0,62 В (н.к.е.). (Відповідь: $3{,}63*10^6$; 4).

40. Використовуючи такі дані, обчислити константу стійкості та співвідношення компонентів у комплексній сполуці Co(II) з ЕДТА, якщо $E_{1/2}$ відновлення вільного Co^{2+} дорівнює –0,13В. (Відповідь: $2*10^{16}$; 1:1).

$-E_{1/2}$, В	0,553	0,562	0,567	0,571	0,574
$C_{ЕДТА}$, М	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
$-E_{1/2}$, В	0,576	0,578	0,580	0,581	0,583
$C_{ЕДТА}$, М	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10

41. Визначити, якого складу комплексна сполука Cd(II) у розчині 6М HCl є домінуючою, якщо одержали такі дані:

$-E_{1/2}$, В	0,594	0,611	0,652	0,670	0,713
C_{HCl}, М	0	0,1	0,5	1,0	2,0
$-E_{1/2}$, В	0,733	0,748	0,760	0,768	0,784
C_{HCl}, М	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0

Міжіонною взаємодією знехтувати. (Відповідь: $CdCl_4^{2-}$).

42. Потенціал півхвилі відновлення іонів Cd^{2+} на фоні 1 М KCl становить -0,64 В (н.к.е.). Яку концентрацію аміаку треба створити у розчині, щоб $E_{1/2}$ Cd^{2+} змістився на -0,2 В, якщо утворюються комплексні іони $[Cd(NH_3)]^{2+}$. (Відповідь: 1М).

43. Потенціал півхвилі для процесу відновлення $Cu^{2+}+2e^{-}\rightarrow Cu(Hg)$ дорівнює 0,02 В (н.к.е), а в присутності 1М NH_3 становить –0,22В. Чому дорівнює константа стійкості $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$? (Відповідь: $1{,}3*10^8$).

44. Іони Fe^{2+} з диетилентриаміном (deta) утворюють комплексні іони $[Fe(deta)]^{2+}$, для яких константа стійкості дорівнює 10^6. Як зміниться потенціал півхвилі електродного процесу Fe^{2+} + $2e^{-}\rightarrow Fe$, якщо концентрація deta становитиме 0,01М? (Відповідь: на –0,036В).

45. Потенціал півхвилі відновлення іонів Zn^{2+} на фоні 1 М KNO_3 становить -1,00 В (н.к.е.). Як повинен змінитися $E_{1/2}$ відновлення Zn^{2+} у присутності **а)** 0,5 М NaOH; **б)** 1,0 М NaOH, якщо вважати, що

утворюється комплексний іон $Zn(OH)_4^{2-}$? (Відповідь: **а)** на 0,39В; **б)** на 0,43 В).

46. Визначити концентрацію іонів Pb^{2+} (в г/л), якщо при амперометричному титруванні 10,00 мл досліджуваного розчину 0,0035 М розчином Na_2SO_4 одержали такі результати:

V_{Na2SO4}, мл	I_d, мкА для варіантів							
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
0,0	215	225	279	151	127	276	295	251
0,5	163	176	208	110	86	229	243	190
1,0	113	124	149	69	40	175	178	134
1,5	60	70	87	39	30	117	110	76
2,0	40	42	43	30	29	65	59	30
2,5	39	41	41	30	29	38	41	29
3,0	39	41	41	—	—	38	40	—

(Відповідь: **1)** 11,6; **2)** 12,7; **3)** 13,8; **4)** 10,9; **5)** 8,0; **6)** 16,3; **7)** 15,6; **8)** 13,8).

47. Вибрати й обГрунтувати умови амперометричного титрування іона Pb^{2+} амонію оксалатом і калію хроматом. Зобразити форму кривих титрування.

48. Для визначення вмісту Са у протизапальному порошку зразок розчинили у 50,0 мл дистильованої води. В електролізер для амперометричного титрування внесли 5,0 мл стандартного розчину цинку нітрату, 8 мл 25% розчину аміаку, 10,0 мл досліджуваного зразка, довели об'єм розчину до 50,0 мл і відтитрували 0,1000 н розчином ЕДТА при потенціалі ртутного мікроелектрода –1,5В. Визначити масу Са у досліджуваному зразку, якщо одержали такі результати.

$V_{ЕДТА}$, мл	I_d, мА для варіантів		
	1	**2**	**3**
0,20	27,0	27,0	27,0
0,40	26,5	26,5	27,0
0,60	26,0	21,5	26,5
0,80	25,5	14,5	26,0
1,00	25,0	13,5	26,0
1,20	21,0	13,0	25,5
1,40	15,0	13,0	20,0
1,60	13,5	—	12,0

(Відповідь: **1)** 22,0 мг; **2)** 9,2 мг; **3)** 26 мг).

7. КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Кондуктометричний аналіз – найпростіший і найменше селективний метод, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Електропровідність – це здатність речовин проводити електричний струм за наявності зовнішнього електричного поля. Одиницею електропровідності є сіменс (См) – це провідність провідника опором 1 Ом.

На практиці використовують питому та еквівалентну електропровідність. Питома електропровідність (χ) – це електрична провідність 1 $м^3$ розчину, який перебуває між паралельними електродами площею 1 $м^2$ (кожний), відстань між якими 1 м. Вимірюється питома електропровідність в См/м або См/см.

Питома електропровідність розчину залежить від концентрації електроліту, тому використовують молярну (λ_m) (еквівалентну) електропровідність (λ). Це провідність розчину, який містить 1 моль (1 моль еквівалента) речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими дорівнює 1 см. Вимірюється молярна електропровідність у См•$см^2$/моль, а еквівалентна – у См•$см^2$/моль екв. Між питомою і молярною (еквівалентною) провідністю існує взаємозв'язок: $\lambda = 1000\chi/C$, де С – молярна (еквівалентна) концентрація електроліту.

При використанні числових значень λ_m важливо зазначити, молярну концентрацію якої частинки використовували. Наприклад, концентрацію сульфатної кислоти можна виразити через концентрацію іонів гідроксонію $[H_2SO_4]=1/2[H_3O^+]$. Тому у розрахунках використовують переважно еквівалентну електропровідність.

Іони з різними розмірами і зарядами рухаються в електростатичному полі з різними швидкостями. Мольна й еквівалентна електропровідності визначаються величинами *рухливостей* u_+, u^- іонів електроліту. Добутки Fu_+ і Fu^- називають еквівалентними

електропровідностями відповідних іонів λ_+ і λ_-. Їхня сума дорівнює еквівалентній електропровідності розчину електроліту $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$.

В ідеальних розчинах сильних електролітів немає міжіонної взаємодії, а рухливості іонів досягають максимального значення. Зі зменшенням концентрації електроліту питома електропровідність зменшується, а еквівалентна – зростає (рис. 7.1), досягаючи при безмежному розведенні граничного значення. Для будь-якого іона величина еквівалентної електропровідності при безмежному розведенні розчину не залежить від умов експерименту і називається *граничною еквівалентною електропровідністю* (λ_0) (табл 7.1). Іони гідроксиду і протони мають високу рухливість. Це пов'язано з так званим естафетним механізмом перенесення заряду між H_3O^+ і H_2O, який полягає у серії послідовних актів розриву й утворення водневих зв'язків. Аналогічно пояснюється рух іонів гідроксиду, пов'язаний з утворенням "протонних дірок".

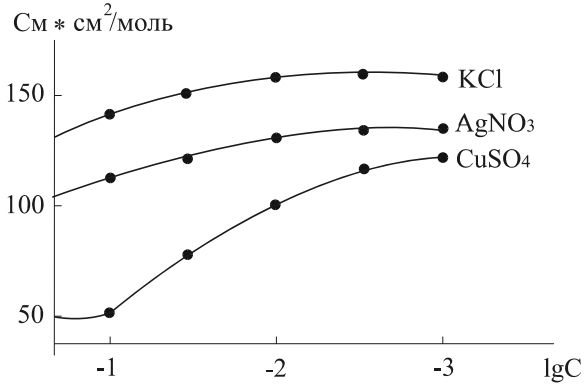


Рис. 7.1. Вплив концентрації деяких електролітів на еквівалентну електропровідність розчину

Пряма залежність електропровідності від концентрації зберігається лише в умовах великих розведень. За невеликих концентрацій сильних електролітів (≤0,01 М) залежність еквівалентної електропровідності від концентрації добре описується законом $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C_0}$, де λ_0 – гранична еквівалентна електро-

провідність сильного електроліту; а – емпірична константа, яка має своє значення для кожного електроліту.

Таблиця 7.1

Граничні еквівалентні електропровідності деяких іонів при 18 °С

Катіон	λ_0, См•см^2/моль	Аніон	λ_0, См•см^2/моль
H^+	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,7	F^-	55,0
Na^+	50,1	Cl^-	76,3
K^+	73,5	Br^-	78,3
Ag^+	61,9	I^-	76,8
NH_4^+	73,3	NO_3^-	71,5
Ca^{2+}	53,1	SO_4^{2-}	80,0
Mg^{2+}	59,5	CH_3COO^-	40,9

Зменшення еквівалентної електропровідності розчину пояснюється ефектами *електрофоретичного* та *релаксаційного гальмування*. Обидва ефекти пов'язані з існуванням навколо іона іонної атмосфери з протилежно заряджених іонів. Електрофоретичний ефект зумовлений тим, що центральний іон під дією електричного поля рухається в одному напрямі, а протилежно заряджена іонна атмосфера – у протилежному. Таким способом гальмується рух іона. Релаксаційне гальмування зумовлене процесами руйнування та формування нової іонної атмосфери в процесі руху іона.

Залежність електропровідності від концентрації для слабких електролітів складніша, ніж для сильних. Це пов'язано не лише з електрофоретичним і релаксаційним ефектами. Із розведенням розчину збільшується ступінь дисоціації електроліту, тому у розведених розчинах слабких протолітів еквівалентна електропровідність зростає швидше, ніж у відповідних розчинах сильних електролітів.

Треба зазначити, що питома й еквівалентна електропровідності зростають із підвищенням температури. З підвищенням температури на 1°С електропровідність водних розчинів зростає на 1,5–2,5%. Це зумовлено збільшенням швидкості руху іонів, зменшенням сольватації і в'язкості розчинів. Природа розчинника також впливає на електропровідність електролітів. Переважно це пов'язано з в'язкістю і діелектричною проникністю розчинників.

Оскільки природа розчинника визначає константу дисоціації електроліту, то у розчинниках з низькою діелектричною проникністю порівняно з водою константи дисоціації електролітів зменшуються.

7.1. Вимірювання електропровідності

У кондуктометрії використовують комірки, в яких положення електродів строго фіксується. Вони можуть відрізнятися за формою і об'ємом посудин, площею електродів і відстанню між ними, способом перемішування розчинів тощо. Виділяють такі типи комірок для вимірювання електропровідності:

- комірки з жорстко закріпленими у посудині електродами, в які заливають певний об'єм розчину;
- комірки з електродами, жорстко закріпленими один щодо іншого, які занурюються у посудину перед вимірюванням електропровідності;
- протічні комірки, в яких розчин неперервно переміщається, а електроди залишаються нерухомими.

Електроди можуть бути пласкими паралельними чи у формі кілець, виготовлені з нержавіючої сталі або графіту. Комірку вмикають як одне з плечей компенсаційної електричної схеми вимірювання опору (місток Уітсона) (рис. 7.2).

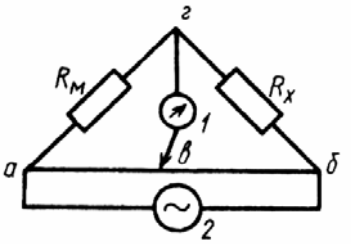


Рис. 7.2. Місток Уітсона: $R_М$ – магазин опорів; $R_Х$ – комірка; *1* – нуль елемент; *2* – джерело струму

Постійний струм може зумовити електроліз розчину, змінний струм зумовлює так званий реактивний опір. Тому використовують компенсаційну схему, яка зменшує похибку вимірювання. Опір R_M відомий. Положення рухомого контакту *в* підбирають так, щоб нуль-інструмент (1) не фіксував струму. Тоді опір електролізера Rx можна обчислити за формулою $R_X=R_MR_2/R_1=R_Ml_2/l_1$., де l_1 і l_2 – довжини плечей реохорда при компенсації, які пропорційні до опорів R_1 (ділянка *ав*) і R_2 (ділянка *вб*). Нуль-інструментом можуть бути гальванометр, осцилограф, електронний індикатор тощо.

Властивості кондуктометричних комірок характеризують константою, яку визначають у кожному конкретному випадку. Істинна електропровідність розчину χ пропорційна до експериментально виміряної величини $\kappa'=\frac{1}{R}$: $\chi=K*\kappa'$, де K – константи комірки. Константа комірки залежить від площі електродів, відстані між ними, від форми електролізера, об'єму розчину, який проводить струм. Константу електролізера знаходять експериментально за електропровідністю стандартних розчинів з добре відомим значенням **K** у широких межах температур і концентрацій. Переважно для цього використовують стандартні розчини калію хлориду (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

Питома електропровідність стандартних розчинів KCl.

C, моль/л	χ, См•см$^{-1}$		
	0 °C	18 °C	25 °C
$1\bullet10^{-3}$	—	$1{,}271\bullet10^{-4}$	—
$1\bullet10^{-2}$	$7{,}7512\bullet10^{-4}$	$1{,}225\bullet10^{-3}$	$1{,}41145\bullet10^{-3}$
0,1	$7{,}1543\bullet10^{-3}$	$1{,}111910\bullet10^{-2}$	$1{,}28862\bullet10^{-2}$
1,0	$0{,}6543\bullet10^{-1}$	$0{,}8922\bullet10^{-1}$	$1{,}11733\bullet10^{-1}$

У разі визначення електропровідності малопровідних розчинів використовують комірки з високими значеннями констант, а при вимірюванні у добре провідних розчинах, навпаки, використовують комірки з малими костантами, щоб значення електропровідності не були занадто великими.

7.2. Пряма кондуктометрія

Метод прямої кондуктометрії ґрунтується на тому, що в розведених і помірковано концентрованих розчинах електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту. У практичній роботі використовують заздалегідь побудований градуювальний графік залежності електропровідності розчину від концентрації певного електроліту. Оскільки значення рухливостей іонів досить близькі, то прямі кондуктометричні вимірювання дають інформацію головно про загальну концентрацію іонів у розчині. Це є причиною низької селективності прямої кондуктометрії і, відповідно, обмеженого її застосування.

Метод прямої кондуктометрії має практичне значення для визначення фізико-хімічних властивостей і характеристик речовин. Дані про електропровідність розведених розчинів стали експериментальним фундаментом теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

Нехай HL – слабкий протоліт. У розведеному розчині з концентрацією C^0_{HL} HL дисоціює на іони за схемою: $HL \Leftrightarrow H^+ + L$. Ступінь дисоціації дорівює $\alpha = \frac{[H^+]}{C^0_{HL}} = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, де λ – експериментальне значення еквівалентної електропровідності; λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність, яку можна обчислити за табличними даними як суму рухливостей іонів. Тоді константу протолізу кислоти можна обчислити за рівнянням

$$K_{HL} = \frac{[H^+][L]}{[HL]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C^0_{HL} = \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} C^0_{HL}.$$

Якщо довідникових даних про рухливість іонів немає, то величини K_{HL} і λ_0 можна знайти з експериментальної залежності електропровідності розчинів досліджуваної кислоти від її концентрації. Для цього вище наведене рівняння переписують у формі $K_{HL}\lambda_0^2 - K_{HL}\lambda_0\lambda = \lambda^2 C_{HL}{}^0$. Якщо поділити обидві частини рівняння на $K_{HL}\lambda_0\lambda$, то після невеликих перетворень отримаємо

$\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}=\frac{\lambda C_{HL}}{\lambda_0^2 K_{HL}}$. В координатах $\frac{1}{\lambda}$ – λC_{HL} одержимо пряму з кутовим коефіцієнтом $\frac{1}{\lambda_0^2 K_{HL}}$, яка відсікає від ординати відрізок $1/\lambda_0$.

Дані про електропровідність розчинів використовують для визначення розчинності малорозчинних сполук. Концентрацію насиченого розчину малорозчинної сполуки складу 1:1 (розчинність) розраховують за формулою

$$S=\frac{1000\chi_{нас}}{\lambda_0},$$

де $\chi_{нас}$ – питома електропровідність насиченого розчину малорозчинної сполуки.

7.3. Кондуктометричне титрування

Вимірювання електропровідності розчину широко використовують у титриметричному аналізі для визначення моменту еквівалентної взаємодії – це метод кондуктометричного титрування. Передумовою використання кондуктометрії для визначення точки еквівалентності є заміна іонів з малою рухливістю на іони з більшою рухливістю (або навпаки), а також зміна кількості іонів у процесі титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють електропровідність розчинів після додавання кожної порції титранту і будують криву титрування в координатах χ–$\mathbf{V}_{титранта}$. Точку еквівалентності знаходять за зламами на кривих. При титруванні суміші речовин кількість зламів повинна дорівнювати кількості компонентів суміші. У кондуктометричному титруванні використовують реакції кислотно-основної взаємодії, осадження і комплексоутворення. Окисно-відновні реакції переважно не використовують у методах кондуктометричного титрування. Це зумовлено тим, що окисно-відновні реакції відбуваються в сильнокислих середовищах у присутності великої кількості

електроліту. У звичайних умовах такі реакції відбуваються з невеликою швидкістю.

7.3.1. Кондуктометричне титрування кислот і основ

Найбільше розповсюджені методи кислотно-основного кондуктометричного титрування, оскільки в результаті таких реакцій змінюється концентрація високорухливих іонів: гідроксид-іонів і протонів. Розглянемо титрування сильної кислоти (HCl) сильною основою (NaOH). У процесі титрування у розчині в будь-який момент є іони H^+, Cl^-, Na^+, OH^-. Електропровідність розчину визначається їхньою концентрацією та рухливістю. На рис. 7.3 показано схему, яка відображає якісний характер зміни концентрації іонів у процесі титрування. Концентрація Cl^- у процесі титрування практично не змінюється, а концентрація Na^+ монотонно зростає. Величина C_{H+} зменшується майже до нуля в точці еквівалентності, а C_{OH-}, яка практично дорівнює нулю до точки еквівалентності, після т.е. зростає. Отож, зміна електропровідності до точки еквівалентності визначається дією двох взаємно протилежних тенденцій: пониження електропровідності за рахунок зменшення C_{H+} і зростання – за рахунок C_{Na+}. Результуюча цих вкладів, відрізок AB засвідчує різке зменшення електропровідності до точки еквівалентності. Зменшення електропровідності зумовлене зменшенням концентрації значно рухливіших іонів H^+.

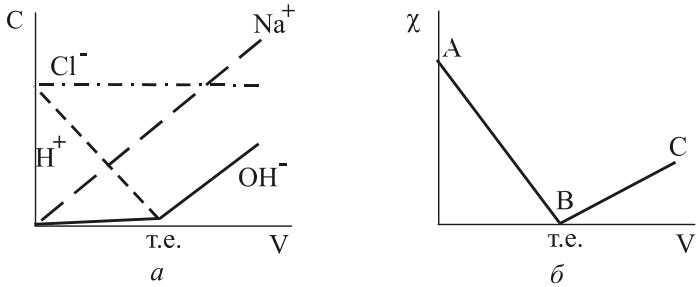
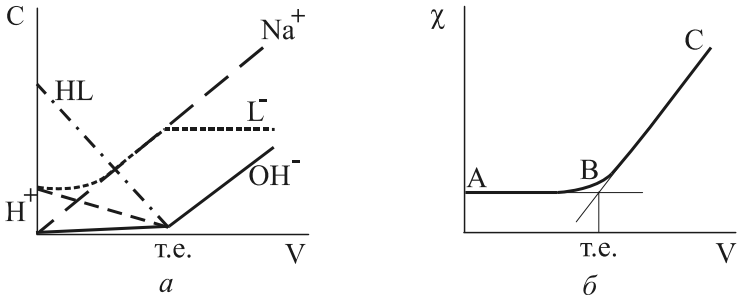


Рис. 7.4. Кондуктометричне титрування сильної кислоти сильною основою: *а*) зміна концентрації іонів при титруванні; *б*) зміна питомої електропровідності

Після точки еквівалентності електропровідність різко зростає (відрізок ВС), оскільки в розчині зростає концентрація іонів Na^+ і OH^-. Звертаємо увагу, що нахил відрізка ВС пологіший, ніж відрізка АВ, що пов'язано з меншою рухливістю іонів OH^-, порівняно з H^+.

У випадку титрування слабкої кислоти HL (рис. 7.5.) сильною основою NaOH простежуємо монотонне спадання до нуля концентрації недисоційованих молекул. Концентрація аніонів L^- у процесі титрування зростає, а після т.е. залишається практично незмінною; концентрація H^+ – спадає, а Na^+ – зростає. Питома електропровідність розчину до точки еквівалентності (відрізок АВ) дещо зростає, оскільки збільшується концентрація іонів Na^+ і L^-. Концентрація іонів H^+ у розчині слабої кислоти і її солі невелика і зменшення $[H^+]$ в ході титрування не зумовлює такого різкого падіння електропровідності як у випадку сильної кислоти. Після т.е. електропровідність різко зростає за рахунок збільшення концентрації рухливих гідроксид-іонів (відрізок ВС).



а *б*

Рис. 7.5. Кондуктометричне титрування слабкої кислоти:
а) зміна концентрації частинок;
б) зміна питомої електропровідності при титруванні

Використовуючи графічний спосіб визначення т.е., методом кондуктометричного титрування можна визначати 0,1 моль/л розчини слабких кислот (основ) з $pK<10$.

Кондуктометрично можна титрувати слабкі протоліти слабкими протолітами. У цьому випадку зміна електропровідності у процесі титрування пов'язана лише зі збільшенням концентрації

аніонів кислоти і катіонів основи. Таке титрування можна провести лише за умови $pK_A+pK_B<12$.

На рис. 7.6 зображено криву кондуктометричного тирування суміші сильної та слабкої кислот. Першою титрується сильна кислота і кількість лугу у першій т.е. еквівалентна до кількості сильної кислоти. Після першої т.е. відбувається титрування слабкої кислоти. Кількість лугу, яка витрачається на її титрування, дорівнює другому відрізку на кривій титрування.

При титруванні суміші слабких протолітів задовільні результати можна отримати, коли $\Delta pK>2$. Спочатку титрується сильніший протоліт, а потім – слабший. Якщо концентрації протолітів сильно відрізняються між собою, то треба, щоб $\Delta pK>3$.

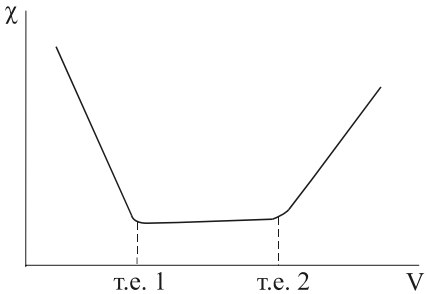


Рис. 7.6. Крива кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот сильною основою

7.3.2. Кондуктометричне титрування з використанням реакцій осадження

Вигляд кривих кондуктометричного титрування за методом осадження залежить від концентрації та рухливості визначуваних іонів і титранту, розчинності осаду, швидкості осадження. Злам на кривих у т. е. тим гостріший, чим менше значення константи розчинності осаду. Задовільно титруються 0,1М розчини, якщо утворюється осад з $K^T_S\leq 10^{-5}$, а у випадку 0,001М розчинів значення $K^T_S\leq 10^{-9}$. В органічних розчинниках розчинність осадів зменшується і злам на кривій титрування стає чіткішим.

Кондуктометричне титрування за методом осадження має недоліки класичної титриметрії: це явища співосадження та адсорбції.

7.3.3. Кондуктометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення

Для кондуктометричного титрування катіонів як титранти можна використати розчини різних кислот та оксикислот (оксалатної, тартратної, цитратної тощо), комплексонів та інших ліґандів. Найбільше практичне застосування має кондуктометричне титрування катіонів розчином ЕДТА. Розрізняють два випадки.

– Титрування іонів металу розчином ЕДТА (Y^{-4}) за реакцією $Me+H_2Y^{-2} \Leftrightarrow MeY+2H^+$. У процесі титрування виділяються іони гідрогену й електропровідність розчину зростає до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності, через слабковиражені кислотні властивості ЕДТА, іони гідрогену зв'язуються з надлишковими іонами H_2Y^{2-} і електропровідність розчину зменшується (рис. 7.7).

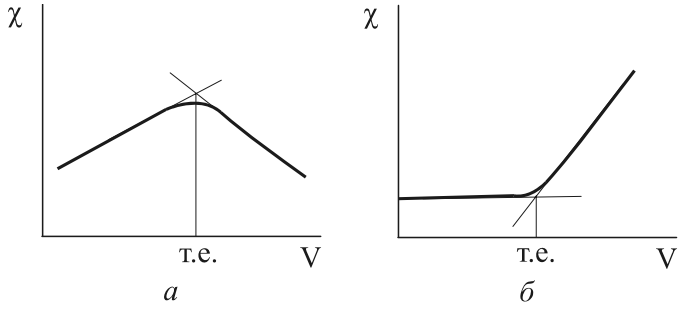


Рис. 7.7. Криві кондуктометричного титрування
а) титрування Me^{n+} ЕДТА; *б*) титрування Me^{n+} ЕДТА в буферному розчині (pH 10)

– Титрування іонів металу в буферному розчині: іони гідрогену, які виділяються внаслідок реакції, взаємодіють із протоноакцепторним компонентом буферної системи і не дають значного вкладу в електропровідність розчину. До точки евівалентності електропровідність розчину практично не змінюється, а після

точки еквівалентності різко зростає, оскільки зростає концентрація титранту і, як наслідок, концентрація іонів Na^+.

7.4. Високочастотне кондуктометричне титрування

Струми, які мають частоту мегагерц і десятки мегагерц, називають струмами високої частоти. При таких частотах у розчинах відбуваються ефекти молекулярної, деформаційної й орієнтаційної поляризації. Під впливом електричного поля електрони будь-якої молекули відтягуються до додатного електрода, а ядра – до від'ємного. Це явище молекулярної або деформаційної поляризації. Полярні молекули в електричному полі володіють і орієнтаційною поляризацією, що спричиняє орієнтацію дипольних молекул вздовж поля. Поляризація іонів зумовлює короткочасний електричний струм (струм зміщення). Крім того, поляризація молекул приводить до суттєвої зміни діелектричної і магнітної проникливості розчину, що відкриває нові можливості для дослі-дження властивостей розчину в процесі титрування. Повна провід-ність електричного кола (λ_0), що має ємність й індуктивність, складається з активної $\lambda_{актив.}$ і реактивної $\lambda_{реактив.}$складової: $\lambda = \lambda_{актив.} + j\lambda_{реактив.}$. Реактивна складова провідності, що залежить від ємності, дорівнює $\lambda_{с(реактив.)} = WC$, а від індуктивності $\lambda_{і(індукт).} = \frac{1}{\omega L}$, де W – частота високочастотного генератора; C – ємність; L – індуктивність.

Методи високочастотного кондуктометричного титрування значно відрізняються від методів низькочастотної кондуктометрії апаратурою. Електролізер з досліджуваним розчином при високочастотному титруванні поміщають або між пластинками конденсатора, або всередині індуктивної котушки (рис.7.8).

Відповідно розрізняють електролізери конденсаторний (ємнісний, С-електролізер) або індуктивний (L-електролізер). В електролізерах високочастотного титрування електроди не контактують з

досліджуваним розчином, що є однією із головних переваг методу. Зміна складу розчину при титруванні в такому електролізері спричиняє зміни у режимі роботи високочастотного генератора. В індуктивних електролізерах змінюється індуктивність, що легко фіксує мікроамперметр через нескладну схему. У конденсаторних електролізерах при титруванні розчину внаслідок зміни діелектричної проникливості відбувається зсув робочої частоти генератора, що визначають за допомогою вимірювального конденсатора.

Головні переваги методу високочастотного титрування – аналіз агресивних середовищ, оскільки електроди не контактують із аналізованим розчином, каламутних розчинів, зависів, емульсій, забарвлених розчинів.

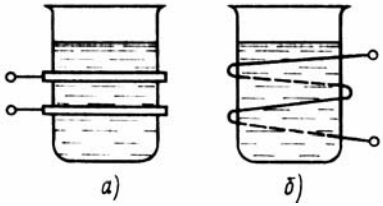


Рис. 7.8. Електролізери для високочастотного титрування:
а) ємнісний (С-електролізер); *б*) індуктивний (L-електролізер)

7.5. Практичне застосування методу кондуктометрії

Пряма кондуктометрія – простий, ефективний і експресний метод контролю різноманітних хіміко-технологічних процесів. Зокрема, пряму кондуктометрію активно використовують для контролю процесів очищення води. Питома електропровідність дуже чистої води, отриманої перегонкою у вакуумі, становить $(4–6)\bullet10^{-8}$ См•см$^{-1}$. У лабораторіях використовують воду з електропровідністю порядку 10^{-6} См•см$^{-1}$. Кондуктометричний метод використовують у контролі стічних і технічних вод, для визначення зальної кількості солей у природних водах, фізіологічних

рідинах (сироватці крові, слині, шлунковому соці), для контролю якості вин, молока, різних напоїв і харчових продуктів, для характеристики чистоти органічних розчинників (ацетону, дихлоретану та ін.). Кондуктометричні датчики з успіхом використовують в автоматизованих системах контролю виробництва в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості, гідроелектрометалургії та ін. Це також розповсюджений метод детектування у рідинній і газовій хроматографії. Залежно від умов похибка прямого кондуктометричного визначення може становити 0,2–2%.

Активно використовують метод кондуктометричного титрування. У водних розчинах легко визначити сильні та середньої сили кислоти й основи у концентраціях до 10^{-4}М. Практичне значення має кондуктометричне титрування етаноламінів ацетатною кислотою, солей амонію розчинами лугу, амінокислот (гліцин, аланін, валін та інші) сильними основами і солей слабких кислот (ацетатів, фенолятів тощо) сильними кислотами. Успішно титрують суміші слабких кислот і основ.

Методами кондуктометричного титрування визначають численні катіони й аніони. Титрування в середовищі 90% етанолу розчином барію ацетату або барію хлориду використовують для визначення SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, оксалат-, цитрат- та інших іонів. Розчином аргентуму нітрату титрують Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, SCN^-, оксалат, ванадат-, тартрат-, саліцилат- та інші іони. Кондуктометричне титрування розчином ЕДТА використовують для визначення загальної твердості води, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} та ін. катіонів.

Особливо широкі можливості титрування різних електролітів та їхніх сумішей при застосуванні органічних розчинників. У цих умовах можливе титрування три-, чотири- та п'ятикомпонентних сумішей, наприклад, $HCl + CH_3COOH + NH_4Cl + C_6H_5OH$ або $NaOH+NaBO_2+C_2H_5NH_2+CH_3COONa+NaNO_2$ тощо. Найчастіше використовують такі неводні розчинники: льодяна ацетатна кислота, диметилформамід, суміші: диоксан–вода, ацетон–вода та ін. У середовищі безводної ацетатної кислоти можна визначати $HClO_4$ у присутності HNO_3 (титрант піридин), H_2SO_4 у присутності H_3PO_4; алкалоїди, антибіотики й інші фармацевтичні препарати.

Похибка визначення у методі кондуктометричного титрування становить ±2–3%.

Запитання та задачі

1. Які чинники впливають на електричну провідність розчинів ?
2. Які особливості електролітичної комірки для вимірювання електропровідності розчинів?
3. Чому при вимірюванні електричної провідності використовують джерела змінного струму високої частоти?
4. У чому полягає різниця між методами прямої та непрямої кондуктометрії? Який із них селективніший? Чому?
5. Які типи електродів використовують у кондуктометричних вимірюваннях?
6. Які типи електролітичних комірок використовують у методах кондуктометрії?
7. Чи відрізняються криві кондуктометричного титрування сильної кислоти від кривої титрування слабкої кислоти?
8. В яких випадках криві кондуктометричного титрування симетричні?
9. Які методи кондуктометричного титрування найчастіше використовують? Чому?
10. Для чого треба визначати константу електролітичної комірки?
11. Які прикладні аспекти кондуктометричних методів аналізу?
12. Еквівалентна електропровідність розчину KCl становить 740 См∗см^2/(моль екв). Обчислити опір комірки, заповненої *C*, М розчином KCl з площею електродів *S* см^2 та відстанню між ними *l* см.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
C, М	0,01	0,10	0,15	0,35
S , см^2	0,95	2	2,4	1,62
l, см	2,0	2,2	1,5	0,8

(Відповідь: **1)** 284,5 Ом; **2)** 14,9 Ом; **3)** 5,6 Ом; **4**) 1,9 Ом).

13. Опір комірки, заповненої розчином $BaCl_2$ з титром *T*, г/мл, становить *R*, Ом. Обчислити еквівалентну електропровідність комірки, якщо площа електродів дорівнює *S,* см^2, а відстань між ними становить *l* см.

Варіант	**1**	**2**	**3**	**4**
R, Ом	340	192	240	920
T, г/мл	0,0011	0,0010	0,0009	0,00088
S , см^2	0,95	2,0	1,2	1,44
l, см	0,20	0,24	0,18	0,82

(Відповідь: **1)**117; **2)**130; **3)**144; **4)**146).

14. Електричний опір розчину KCl з титром T=0,0232 г/мл становить 35 Ом. Площа електродів дорівнює 2,1 см^2, а відстань між ними становить

1,7 см. Обчислити питому та еквівалентну електропровідність розчину. (Відповідь: $2{,}3*10^{-2}$ См/см;73,9 См*см^2/моль екв).

15. Рухливості іонів NH_4^+ та OH^- дорівнюють 73,7 та 200 См*см^2/(моль екв) відповідно. Розрахувати питому та еквівалентну електропровідність і концентрацію розчину NH_3, при якій ступінь протолізу становить 0,01. (Відповідь: $4{,}8*10^{-4}$ См/см; 2,737 См*см^2/моль екв; 0,1743 М).
16. Еквівалентна електропровідність бензойної кислоти C_6H_5COOH при розведенні 512 л/моль становить 64,4 См*см^2/(моль екв). При якій концентрації цієї кислоти у розчині ступінь протолізу дорівнюватиме 0,3? Електропровідність розчину бензойної кислоти при безмежному розведенні дорівнює 369,9 См*см^2/(моль екв). (Відповідь: $3{,}36*10^{-3}$ М).
17. Визначити молярність розчину HCl на підставі даних кондуктометричного титрування 100,0 мл такого розчину 8,00 М розчином NaOH

V_{NaOH}, мл	0,33	0,62	0,92	1,50	2,00	2,34
χ, См/см	3,22	2,58	1,86	1,58	2,36	2,96

(Відповідь: 0,1 М).

18. Зобразити графічний вигляд кривої кондуктометричного титрування **1)** іонів Zn^{2+} комплексоном III; **2)** суміші KOH і $(CH_3)_3N$ розчином HCl; **3)** суміші HCl і CH_3COOH розчином NaOH; **4)** суміші H_3BO_3 і CH_3COOH розчином NaOH; **5)** суміші NaOH і NH_3 розчином HNO_3; **6)** суміші фенолу і NaOH розчином HCl.
19. Для кондуктометричного визначення сульфат іонів у природних водах використовують реакцію осадження барію сульфату. Сульфат іони осадили 0,0100н $BaCl_2$, надлишок якого відтитрували стандартним 0,0513н розчином Na_2SO_4. Для зменшення адсорбції однойменних з осадом іонів попередньо ввели метиловий фіолетовий. Побудувати криву кондуктометричного титрування і визначити масу сульфат іонів у пробі води, якщо при $V(BaCl_2)$=20,0 мл одержали такі результати:

V_{Na2SO4}, мл	$R*10^{-3}$, Ом, для варіантів			
	1	**2**	**3**	**4**
0,25	1,61	1,45	1,89	1,94
0,50	1,70	1,54	1,99	2,07
0,75	1,78	1,64	2,10	2,19
1,00	1,89	1,76	2,17	2,28
1,25	2,05	1,84	2,24	2,37
1,50	2,14	1,93	2,30	2,25
1,75	2,22	2,05	2,22	2,13
2,00	2,30	2,13	2,03	2,02
2,25	2,15	2,21	1,94	1,91
2,50	2,04	2,27	1,85	1,80
2,75	1,82	2,20	1,77	1,68
3,00	1,67	2,11	—	—
3,25	—	2,01	—	—

(Відповідь: **1)**4,68 мг; **2)** 3,44 мг; **3)** 5,91 мг; **4)** 6,52мг).

20. Суміш HCl і CH_3COOH титрували 0,1280 М розчином KOH, вимірюючи опір розчину і одержали такі результати

V_{KOH}, мл	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
R, Ом,	132	145	160	205	225	270	281	274	263
V_{KOH}, мл	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
R, Ом,	250	235	226	219	212	196	190	171	149
V_{KOH}, мл	10,5	11,0	12,0	13,0	14,0	—	—	—	—
R, Ом,	130	123	116	91	85	—	—	—	—

Обчислити масу титрованих кислот, (у мг). (Відповідь: 20,09 мг; 38,40 мг).

21. Електропровідність 0,1 М розчину CH_3COOH становить 5,08 $см^2$∗См/(моль екв). Обчислити константу дисоціації кислоти та pH розчину, якщо еквівалентна електропровідність CH_3COOH при безмежному розведенні дорівнює 391 $см^2$∗См/(моль екв). (Відповідь: $1{,}71∗10^{-5}$; 2,9).
22. Обчислити концентрацію розчину NH_3 і ступінь дисоціації, якщо еквівалентна електропровідність розчину становить **1)** 27,9; **2)** 13,95; **3)** 16,74; **4)** 20,93 $см^2$∗См/(моль екв), а рухливості іонів NH_4^+ та OH^- відповідно дорівнюють 74 та 205 $см^2$∗См/(моль екв) (Відповідь: **1)** 0,0016М, 0,1; **2)** 0,0067М, 0,05; **3)** 0,0046 М, 0,06; **4)** 0,0029 М, 0,075).
23. Обчислити питому електропровідність розчину CH_3COOH, якщо еквівалентна електропровідність CH_3COOH при безмежному розведенні дорівнює 391 $см^2$∗См/(моль екв), а ступінь дисоціації кислоти становить **1)** 0,01; **2)** 0,1; **3)** 0,5; **4)** 0,05. (Відповідь: **1)** $6{,}74∗10^{-4}$; **2)** $6{,}12∗10^{-5}$; **3**) $6{,}8∗10^{-6}$; **4)** $1{,}29∗10^{-4}$).
24. Обчислити константу розчинності та розчинність кальцію оксалату, якщо питомий опір його насиченого розчину становить $1{,}04∗10^5$ Ом∗см, а питомий опір води – $1{,}21∗10^6$ Ом∗см. (Відповідь: $4{,}18∗10^{-9}$; $6{,}46∗10^{-5}$ М).
25. Питома електропровідність насиченого розчину AgBr дорівнює $1{,}05∗10^{-7}$ См/см. Обчислити константу розчинності та розчинність AgBr. (Відповідь: $5{,}24∗10^{-13}$; $7{,}24∗10^{-7}$ М).
26. Насичений розчин $BaSO_4$ при 298 К має питому електропровідність $4{,}31∗10^{-6}$ См/см. Його еквівалентна електропровідність становить 143,5 $см^2$∗См/(моль екв). Питома електропровідність води при 298 К дорівнює $1{,}5∗10^{-6}$ См/см. Обчислити розчинність і константу розчинності барію сульфату. (Відповідь: $1{,}96∗10^{-5}$ М; $3{,}8∗10^{-10}$).

8. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Автоматизація виробничих процесів, необхідність неперервного моніторингу довкілля, моніторинг *in situ* (“на місці”) у клінічному аналізі потребують особливих прийомів в аналізі. Ці завдання успішно вирішують з використанням хімічних сенсорів. Сенсори – це органи чуття (з лат.), природні аналізатори, які дають змогу людині і тварині орієнтуватися в довкіллі. Вони виконують дві функції: сприймають зовнішнє подразнення і передають інформацію в центральну нервову систему.

Хімічні сенсори – це невеликі пристрої, здатні неперервно визначати концентрацію хімічних компонентів у рідинах або газах без фіксації об’єму проби і її підготовки, і перетворювати цю інформацію у режимі реального часу в електричний чи оптичний сигнал (рис.8.1).

Рис. 8.1. Графічне зображення відгуку сенсора у реальному часі

Звичайно, що між природними аналізаторами та хімічними сенсорами є аналогія: вони розпізнають визначувану речовину і

реагують на зміну її концентрації. Хімічні сенсори чутливіші від природних аналізаторів. Залежно від характеру відгуку хімічні сенсори поділяються на різні типи: оптичні, магнітні, електричні, електрохімічні, мас-чутливі тощо. Найчастіше використовують електрохімічні сенсори. Схему функціонування такого сенсора показано на рис. 8.2.

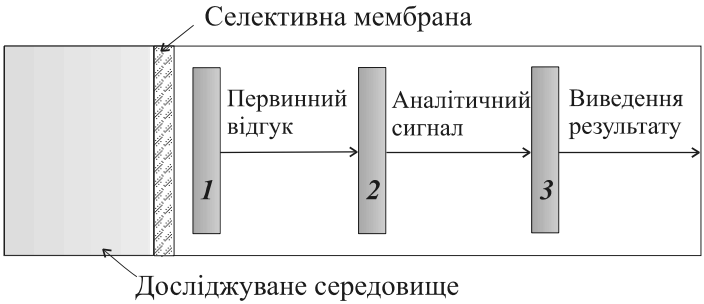


Рис. 8.2. Схема роботи електрохімічного сенсора:
1 – чутливий шар детектора; *2* – перетворювач сигналу; *3* – електронний блок

Сенсор складається з детектора, перетворювача сигналу й електронного пристрою для оцінювання результату. Детектор містить чутливий шар, який реагує на наявність визначуваного компонента та зміну його вмісту (первинний відклик), і контактує з фізичним перетворювачем (трансдюсером). Перетворювач реєструє ці зміни, його сигнал передається на електронну систему реєстрації, обробляється і виводиться у вигляді цифрової або графічної інформації про вміст визначуваного компонента або склад об'єкта аналізу. Неможливо створити універсальний перетворювач, кожне практичне завдання потребує свого підходу. Прикладом найпростішого сенсора є іонселективний електрод, для якого чутливим шаром є тверда чи рідка мембрана, а перетворювач ґрунтується на електричному потенціалі, який вимірюється вольтметром.

До типових характеристик сенсорів належать загально-прийняті аналітичні характеристики (чутливість, робочий діапазон концентрацій, селективність, відтворюваність) і специфічні, такі як довготривала стабільність, час відгуку, мініатюрність, механічна стійкість тощо.

За природою взаємодії з досліджуваним об'єктом сенсорні аналізатори поділяються на пасивні й активні. Пасивні лише сприймають інформацію про об'єкт, вони можуть бути вмонтовані в системи нагромадження або відображення інформації. Активні сенсори працюють автономно без операторів, діючи на об'єкт через спеціальні пристрої і автоматично змінюючи його параметри. Такі сенсори використовують для запобігання та ліквідації аварійних ситуацій.

8.1. Електрохімічні сенсори

У технології електрохімічних сенсорів використовують перетворювачі різних типів: потенціометричні, амперометричні, кулонометричні, кондуктометричні, півпровідникові на основі оксидів металів, іонселективні польові транзистори тощо. Для підвищення селективності на вході сенсора перед чутливим шаром можна розмістити мембрану, яка селективно пропускає частинки залежно від розмірів чи заряду. Селективність електрохімічних сенсорів залежить від природи чутливого шару детектора, тобто електрода.

Потенціометричні сенсори. Дія потенціометричних сенсорів ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів двох електродів, один з яких – електрод порівняння, другий – селективно відгукується на присутність визначуваних іонів, або молекул речовини.

Найпростішими та найпоширенішими потенціометричними сенсорами є сенсори для визначення pH. Активно використовують й інші іонселективні електроди, особливо для визначення вмісту аніонів.

Галуззю, в якій постійно розширюється застосування потенціометричних сенсорів, є газовий аналіз. Газові сенсори, на основі іонселективних електродів з газопроникними мембранами, відіграють важливу роль у моніторингу таких токсичних газів, як SO_2, NH_3, H_2S (див. 4.2.1). Їхні недоліки – великий час відгуку і порівняно низька чутливість. Особливо важливими у газовому аналізі є електроди на основі твердих електролітів. Ними є тверді розчини деяких оксидів і їхніх солей: ZrO_2, Y_2O_3, RuO_2, CoO, NiO, $SnCl_2$, Na_2SO_4, Ag_2SO_4, CaF_2, AgJ, K_2CO_3, Y_2S_3 та ін.

Газові сенсори на основі твердих електролітів можна зобразити як концентраційні елементи $X_2(p_1),M_1 \mid TE \mid M_2,X_2(p_2)$, де M_1, M_2 – електродні провідники; X_2 – аналізований газ, p_1, p_2 – парціальні тиски газу з обидвох боків мембрани (твердого електроліту).

Тверді електроліти володіють іонною провідністю при високих температурах, але фізично непроникні для газів. Іони X^{n-}, які утворюються внаслідок окисно-відновних процесів (наприклад, O^{2-} у ZrO_2), мігрують у вакансії, спричинюючи їхнє зміщення. Між електродами M_1 і M_2 виникає різниця потенціалів, величина якої визначається рівнянням

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Отож, знаючи T, p_1 – біля електрода порівняння M_1, можна знайти парціальний тиск газу p_2 і його концентрацію в суміші.

Конструкційно такі сенсори виготовляють у вигляді склянки з твердого електроліту, стінки якої покриті пористими платиновими електродами, а її дно контактує з досліджуваним газом. Внутрішній бік склянки контактує з газом порівняння. Газом

порівняння може бути повітря або стандартна газова суміш, наприклад, складу O_2, H_2/H_2O, CO/CO_2 тощо.

У табл. 8.1. подано головні характеристики потенціометричних сенсорів на основі твердих електродів. Такі сенсори використовують для контролю вихлопних газів, металургійних процесів, наприклад, для визначення кисню у розплавленому залізі при температурі понад 1000°С.

Особливу увагу варто звернути на потенціометричні біосенсори. Принцип їхньої дії ґрунтується на проникненні (дифузії) визначуваної речовини в тонкий шар біокаталізатора, в якому відбувається індикаторна реакція. Визначувана речовина перетворюється в аналітичну форму, придатну для реєстрації потенціометричного сигналу. Біокаталізаторами можуть бути ферменти, бактерії, гриби, тканини рослин і тварин. Найчастіше як біокаталізатори використовують ферменти. Якщо індикаторна реакція каталізується ферментами, то такі електрохімічні сенсори називають *ферментними електродами*.

Таблиця 8.1

Потенціометричні газові сенсори на основі твердих електролітів

Газ	Електрод / електроліт	Температура, °С
O_2	$Pt / Y_2O_3 – ZrO_2$	< 500
$H_2O – H_2$	Ni / NiO	< 500
$CO_2 – CO$	Pd / PdO, Co / CoO	500
Cl_2	$Ag / AgCl – SrCl_2 – KCl / RuO_2$	100 – 450
SO_2	Pt / Na_2SO_4	700 – 800
SO_3	$Pt / ZrO_2 – CaO – K_2SO_4 / Pt$	700 – 800
$H_2 – H_2S$	$Pt / CaS – CaF_2$, $Pt / CaS – Y_2S_3$	800 – 900
CO_2	$Ag / AgSO – K_2CO_3 / Pt$	700 – 800
NO_2	$Ag / Ba(NO_3)_2$	500
J^-	$Ag / RbAg_4J_5 / Pt$	~ 50

За IUPAC номенклатурою ферментний електрод – це іонселективний електрод, покритий шаром ферменту, який спричинює

реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням продуктів (іонів, молекул), які зумовлюють аналітичний сигнал (відгук) електрода.

Використання ферментів, унікальних біологічних каталізаторів, для створення потенціометричних сенсорів зумовлене їхньою високою селективністю. Кожен фермент каталізує тільки один тип реакції (групова специфічність) або лише одну специфічну реакцію (субстратна специфічність).

Отож, ферменти як спеціальні хімічні перетворювачі переводять визначувану речовину в аналітичну форму, яка детектується електродом. Завдяки цьому вдалося розробити біосенсори, чутливі до біологічних об'єктів, які активно застосовують у медицині (глюкозні, лактатні для контролю складу крові). Особливо перспективними є мікроелектроди для визначення метаболітів.

У табл. 8.2 наведено деякі потенціометричні ферментні сенсори.

Таблиця 8.2

Потенціометричні ферментні сенсори

Визначувана речовина	Фермент	Специфічність детектора	Діапазон концентрацій, моль/л
Сечовина	Уреаза	NH_4^+	$10^{-2} – 10^{-5}$
		NH_3	$10^{-2} – 10^{-4}$
		CO_2	$10^{-2} – 10^{-4}$
Глюкоза	Глюкозоксидаза	H^+	$10^{-1} – 10^{-3}$
		J^-	$10^{-3} – 10^{-4}$
Креатинін	креатиніназа	CO_2	$10^{-2} – 10^{-4}$
α-амінокислоти	α-амінокислотна оксидаза	NH_4^+	$10^{-2} – 10^{-4}$
α-тирозин	α-тирозиндекарбоксилаза	CO_2	$10^{-1} – 10^{-4}$
Пеніцилін	Пеніциліказа	H^+	$10^{-2} – 10^{-4}$
Нітрит	Нітритредуктаза	NH_3	$10^{-2} – 10^{-4}$

Комбінація відповідних ферментів й іонселективних електродів дає змогу визначати велику кількість органічних

речовин. Розглянемо детальніше особливості ферментного електрода для визначення сечовини , вміст якої у біосубстратах є діагностичним критерієм функції печінки. Як детектор використовують скляний електрод, чутливий до іонів NH_4^+. Фермент уреазу імобілізують у шарі поліакриламідного гелю, закріпленого на поверхні NH_4^+-скляного електрода. Шар гелю утримують на поверхні за допомогою нейлонової сітки. Якщо такий електрод опустити в розчин, який містить сечовину, то вона дифундує в шар ферменту, де відбувається її ферментний гідроліз з утворенням іонів NH_4^+

$$CO(NH_2)_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{Уреаза}} 2\ NH_4^+ + CO_3^{2-}.$$

Вміст іонів амонію як аналітичної форми реєструється іонселективним електродом, а величина аналітичного сигналу пропорційна до вмісту сечовини. Час реєстрації становить 25 с, а електродна функція лінійна в діапазоні 10^{-5} – 10^{-2} моль/л з тангенсом нахилу ~50 мВ. Як індикаторний електрод для визначення сечовини можна використати покритий уреазою CO_2-селективний електрод, чутливий до карбонат іонів, амоній-селективний рідинний мембранний електрод та ін.

Особливої уваги заслуговують такі потенціометричні сенсори: іонселективні польові транзистори та мікроелектроди, які незамінні на цьому етапі для вимірювання активності іонів в окремих клітинах і біологічних тканинах.

Амперометричні сенсори. Електрохімічні реакції, які відбуваються на поверхні електрода (датчик), в амперометричних сенсорах генерують в електродній системі струм, який функціонально пов’язаний з концентрацією визначуваного компонента. Найвідомішим прикладом амперометричного сенсора є датчик Кларка для визначення кисню. Датчик Кларка складається з робочого платинового електрода й аргентумхлоридного електрода порівняння (у формі срібного кільця, зануреного в 1 М KCl). Для відведення

струму використовують ще один допоміжний електрод (рис. 8.3). Кисень з навколишнього середовища дифундує крізь газопроникну мембрану. Під час аналізу на катоді відбувається відновлення кисню, а на аноді – розчинення срібла з наступним утворенням AgCl.

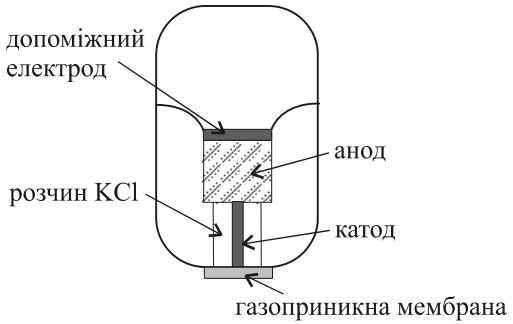


Рис. 8.3. Амперометричний сенсор Кларка

Датчики Кларка використовують у медицині для визначення кисню у крові і безпосередньо у тканинах, їх можна використовувати при підвищених тисках (глибоко під водою) і температурах.

Селективність амперометричних сенсорів залежить від природи матеріалу електрода, стану його поверхні, величини потенціалу, при якому відбувається електрохімічна реакція. Для підвищення селективності відгуку поверхню електрода модифікують сполуками, які каталізують процес перенесення електронів. Наприклад, сенсор для визначення NO_2 в присутності O_2 у викидних газах автомобіля модифікований фталоціаніном кобальту. Аналогічні сенсори існують для визначення H_2S, SO_2, CO та інших газів.

Перспективи використання сенсорів пов’язані з прогресом у таких галузях:

- удосконалення існуючих датчиків – мініатюризація, підвищення чутливості, селективність та стабільність помірів;
- розробка нових електродів, придатних для визначення речовин, для яких відомі методи малоефективні (SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, Fe^{2+}, біологічно активні речовини тощо);
- використання обчислювальної техніки для опрацювання аналітичного сигналу, що забезпечить прогрес в оперативності та надійності результатів поміру;
- конструювання сенсорів на основі іонселективних польових транзисторів, в яких контакт між іонселективним електродом і струмовідведенням відбувається через напівпровідник.

8.2. Електрохімічні детектори

У попередніх розділах ми розглядали теоретичні основи та практичні можливості методів електрохімічного аналізу стаціонарних розчинів. Проте ці методи використовують для детектування аналітичного сигналу і в протічних системах. Відомі три головні способи проведення аналізу в потоці:

– безперервне вимірювання аналізатором, який включений в проточну систему, при контролі технологічних процесів, об'єктів довкілля, в медицині;
– вимірювання аналітичного сигналу в окремих пробах, які надходять в аналізатор через певні проміжки часу;
– безперервне детектування розділених компонентів.

Найуспішніше детектують суміші в методах хроматографії – високоефективної рідинної, іонної, протічно-інжекційного аналізу, капілярного зонного електрофорезу. Незалежно від природи аналітичного сигналу і методу його вимірювання детектор повинен задовольняти такі вимоги:

- висока чутливість;
- низька межа виявлення;
- вимірюваний сигнал повинен бути стабільним і відтворюваним;
- діапазон концентрацій, в якому зберігається лінійна залежність між величиною аналітичного сигналу та концентрацією визначуваної речовини, повинен бути досить широким;
- відгук детектора повинен бути швидким, тобто, щоб вихідний сигнал адекватно відображав зміну концентрації речовини, яку визначають;
- ефективність роботи детектора не повинна залежати від швидкості потоку та температури.

Можливість використання амперометричних детекторів обмежується порівняно незначним колом неорганічних та органічних речовин. Зокрема, їх використовують для визначення важких металів. Проте передусім амперометричні детектори використовують для визначення електроактивних органічних речовин: хінони, нітро-, нітрозо- й азосполуки, кетони, альдегіди, оксими тощо. Окрему групу становлять речовини, які визначають завдяки їхній здатності адсорбуватися на поверхні електродів, наприклад, поверхнево активні речовини (ПАР). Багато органічних речовин, особливо аліфатичні сполуки, які не виявляють електрохімічної активності, не визначаються амперометричними детекторами. Цей факт поряд з вибором умов детектування визначає селективність відгуку амперометричних детекторів в аналізі складних матриць, одночасно обмежуючи їхнє використання.

Активно використовують потенціометричні детектори. Їх найчастіше застосовують у рідинній хро-матографії, протічно-інжекційному аналізі, капілярному іонному електрофорезі. Ефективний об’єм електрохімічної комірки таких детекторів становить 5–10 мкл. Більшість ІСЕ, які використовують в потенціометричних детекторах, дають швидкий і відтворюваний відгук, який підпорядковується функції Нернста. Завдяки їхній

високій селективності можна визначати окремі компоненти проби, наприклад, іони K^+, Na^+, Ca^{2+}, NO_3^-, але використовувати їх в універсальних детекторах не можна. Такі визначення найчастіше проводять для проб об'єктів довкілля, коли оцінка вмісту контрольованого іона важливіша за визначення загального вмісту елементів у пробі. На потенціометричні сенсори негативно впливають ПАР, які адсорбуються на поверхні електрода і змінюють мембранний потенціал. Селективність таких електродів можна підвищити, якщо перед мембраною електрода розмістити додаткову мембрану, проникливу для певних компонентів аналізованого розчину. Проте такі електроди мають ефект пам'яті і дуже повільний відгук.

Варто зауважити, що необхідність використання рухомих фаз з великою іонною силою обмежує використання потенціометричних детекторів у рідинній хроматографії. Використовують їх практично лише для аналізу неорганічних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – Ч.1-2.
2. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. – М.: Техностфера, 2003. – Ч.2.
3. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990.
4. *Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б.* Методы спектрального анализа. – М.:Изд-во МГУ, 1990.
5. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.
6. Основы аналитической химии./ Под. ред. Золотова Ю.А. Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 2002. – Кн.2.
7. *Перес-Бендито Д., Сильва М.* Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991.
8. *Будников Г.К., Майстренко В.Н. Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003.
9. *Будников Г.К.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1998.
10. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д.* Аналитическая химия. – М.: Дрофа, 2003. – Ч.2-3.
11. *Агасян П.К., Николаева Е.Р.* Основы электрохимических методов анализа. – М: Изд-во МГУ, 1986.
12. *Бонд А.М.* Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983.
13. *Демина Л.А., Краснова Н.Б.* Ионометрия в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1991.
14. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989.
15. Analitycal Chemistry: A Modern Approach to Analitycal Science/ Ed. by R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer. – UK: Wiley, 2004.
16. *Skoog D., Holler F., Nieman T.* Principles of Instrumental Analysis. – USA: Thomson Learning, 1998.
17. *Harvey D.* Modern Analitycal Chemistry. – USA: McGraw-Hill Higher Education, 2000.
18. *Monk P.M.S.* Fundamentals of Electroanalytical Chemistry. – UK: Wiley, 2001.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА …… 3
ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ…….. 5

1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ ……... 5
1.1. Класифікація спектроскопічних методів……. 5
1.2. Атомна спектроскопія……... 6
1.2.1. Атомно-емісійна спектроскопія…… 7
1.2.2. Спектрально-аналітичний процес. Атомізатори……. 9
1.3. Фотометрія полум'я…….. 33
1.3.1. Емісійна фотометрія полум'я…… 36
Запитання та задачі……. 43
1.3.2. Атомно-абсорбційна спектроскопія……. 46
Запитання та задачі……..... 58
1.4. Молекулярна абсорбційна спектроскопія……... 59
1.4.1. Основний закон світлопоглинання (закон Бугера–Ламберта–Бера)……. 60
1.4.2. Спектри поглинання……... 63
1.4.3. Молярний коефіцієнт поглинання…… 66
1.4.4. Відхилення від основного закону світлопоглинання**……** 69
1.4.5. Якісний молекулярний абсорбційний аналіз…… 71
1.4.6. Кількісний молекулярний абсорбційний аналіз…… 71
1.4.7. Реакції, які використовуються у фотометрії 72
1.4.8. Оптимізація умов утворення забарвлених сполук…….. 74
1.4.9. Умови фотометрування……. 77
1.4.10. Фотометричний аналіз двокомпонентних систем…….. 83
1.4.11. Різницева спектрофотометрія…… 91
1.4.12. Екстракційно-фотометричний метод……..... 98

1.4.13. Фотометричне титрування……. 101
1.4.14. Інші застосування фотометрії……... 105
1.4.15. Нефелометрія і турбідиметрія……... 106
1.4.16. Непрямі фотометричні методи…….. 109
Запитання та задачі……... 110

2. ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ…… 117
2.1. Закономірності люмінесценції……. 124
2.2. Сполуки, які використовуються в люмінесцентному аналізі……... 132
2.3.Якісний і кількісний люмінесцентний аналіз…….. 135
2.4. Хемілюмінесцентний аналіз……. 143
Запитання та задачі……. 153

3. КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ…….. 158
3.1. Типи реакцій, які використовуються в кінетичних методах аналізу. Вплив різних факторів на швидкість реакції……. 159
3.2. Варіанти кінетичних методів аналізу…….. 166
3.3. Методи вимірювання швидкості реакції та способи визначення концентрації речовини……. 168
3.4. Чутливість кінетичних методів аналізу……... 173
Запитання та задачі……. 176

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ…… 179

4. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ……. 181
4.1. Гальванічний елемент і електродний потенціал… 181
4.2. Класифікація електродів у потенціометрії ……. 187
4.2.1. Індикаторні електроди …….. 188
4.2.2. Стандартні електроди …… 211
4.3. Пряма потенціометрія……... 213
4.3.1. Головні аналітичні прийоми роботи в методі іонометрії ……... 214
4.4. Потенціометричне титрування ……... 218

4.4.1. Визначення точки еквівалентності …….. 219
4.4.2. Методи потенціометричного титрування ... 220
4.4.3. Практичне застосування методу потенціометрії……. 221
Запитання та задачі……. 222

5. ЕЛЕКТРОЛІЗ. КУЛОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ……... 228
5.1. Основи електролізу …….. 228
5.1.1. Гальванічний елемент і електролітична комірка……. 229
5.2. Основні принципи кулонометрії…….. 236
5.2.1. Потенціостатична кулонометрія……... 240
5.2.2. Гальваностатична кулонометрія……... 244
5.2.3. Кулонометричне титрування……. 246
5.2.4. Використання методу кулонометричного титрування…….. 251
5.3. Способи визначення кількості електрики …….. 255
5.4. Метрологічні й аналітичні характеристики методу…… 256
5.5. Електрогравіметрія…… 257
5.6. Електроліз на ртутному катоді……. 260
5.7. Теоретичні основи внутрішнього електролізу…… 261
Запитання та задачі…….. 263

6. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ…… 268
6.1. Основи методу …….. 268
6.1.1. Схема установки для вольтамперометрії…. 269
6.1.2. Поляризація індикаторного електроду та процеси деполяризації……... 270
6.1.3. Полярограми (залежності I від E)……. 274
6.1.4. Якісний полярографічний аналіз. Рівняння полярографічної хвилі ……... 279
6.1.5. Кількісний полярографічний аналіз. Рівняння Ільковича для граничного дифузійного струму……... 286

6.1.6. Практичне використаня класичної полярографії в аналізі…… 291
6.2. Різновиди вольтамперометричних методів …… 292
6.2.1. Зміннострумова полярографія…….. 292
6.2.2. Імпульсна полярографія……. 293
6.2.3. Вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу на стаціонарному електроді (хроновольтамперометрія)……. 295
6.2.4. Природа вимірюваних струмів і діагностичні критерії ……. 299
6.2.5. Інверсійна вольтамперометрія…….. 303
6.3. Амперометричне титрування……... 312
6.3.1. Амперометричне титрування з двома поляризованими електродами……... 316
6.4. Вольтамперометрія органічних сполук…….. 318
Запитання та задачі……. 322

7. КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ…… 329
7.1. Вимірювання електропровідності ……... 332
7.2. Пряма кондуктометрія…….. 334
7.3. Кондуктометричне титрування…… 335
7.3.1. Кондуктометричне титрування кислот і основ…….. 336
7.3.2. Кондуктометричне титрування з використанням реакцій осадження……. 338
7.3.3. Кондуктометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення 339
7.4. Високочастотне кондуктометричне титрування ... 340
7.5.Практичне застосування методу кондуктометрії… 341
Запитання та задачі……. 343

8. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ…… 346
8.1. Електрохімічні сенсори……. 348
8.2. Електрохімічні детектори……. 354
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ…….. 357

Навчальне видання

ЗІНЧУК Василь Костянтинович
ЛЕВИЦЬКА Галина Дмитрівна
ДУБЕНСЬКА Лілія Осипівна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник

Редактор *Н.Й. Плиса*
Технічний редактор *С.З. Сеник*
Комп'ютерне верстання *Н.М. Лобач*
Обкладинка *В.О. Роган*

Підп. до друку 25.08.2008. Формат 60×84/16. Папір друк.
Друк офсет. Гарнітура Times New Roman. Умовн. друк. арк. 15,2.
Обл.-вид. арк. 15,8. Тираж 300 прим. Зам.

Видавничий центр Львівського національного університету
імені Івана Франка. 79000 Львів, вул. Дорошенка, 41.

СВІДОЦТВО
про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДС №3059 від 13.12.2007