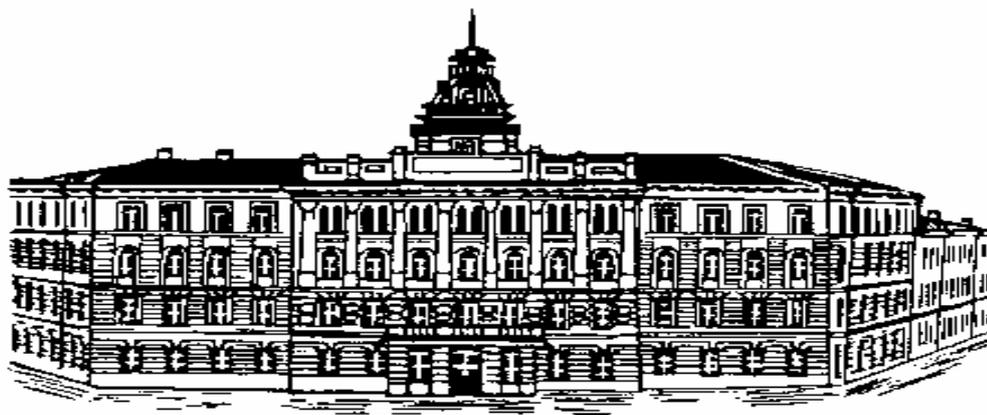


МИНОБРНАУКИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) (СПбГТИ(ТУ))»



Кафедра аналитической химии

В.И. Зарембо, А.Н. Храмов, Л.М. Аладжалова

Физико-химические методы анализа

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2016**

УДК 543.544

Зарембо, В.И. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / В.И. Зарембо, А.Н. Храмов, Л.М. Аладжалова – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 128 с.

Учебное пособие посвящено рассмотрению теоретических, аппаратурных и прикладных основ физико-химических методов анализа. В учебном пособии кратко изложены спектральные, электрохимические, хроматографические методы анализа. Рассмотрены как теоретические основы методов, так и практическое использование в аналитической химии: принципиальные схемы измерений, метрологические характеристики, рекомендации по применению методов. Представлены примеры решения задач по физико-химическим методам анализа. Приведены варианты для выполнения контрольных работ студентами заочной формы обучения. Даны методические рекомендации по выполнению контрольных работ учащимися заочной формы.

Учебное пособие предназначено: для бакалавров 3 курса, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 19.03.01 «Биотехнология» заочной формы обучения, и соответствуют рабочей программе дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Учебное пособие направлено на формирование следующих компетенций: ОПК-2, ОПК-3.

Рис. 35, библиогр. 19 назв.

Рецензенты:

1 М.Ю. Зубкова, к.х.н., доцент кафедры РС и СУ СПбПУ Петра Великого

2. Беляков, д.х.н, проф., зав. кафедрой общей физики СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ)

ВВЕДЕНИЕ

Цель курса «Физико-химические методы анализа» (ФХМА) состоит в формировании у студентов заочной формы обучения знаний по теории и практике основных физико-химических методов анализа. Курс «Физико-химических методов анализа» является частью дисциплины «Аналитическая химия» и является продолжением курса «Химические методы анализа».

Работа студента заочной формы обучения над курсом аналитической химии включает самостоятельное изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольной работы и лабораторного практикума, а также посещение лекций во время зачетной сессии и сдачу зачета.

Настоящее учебное пособие содержит разделы, соответствующие программе по аналитической химии (физико-химическим методам анализа) для студентов 3-го курса химико-технологических специальностей заочной формы обучения.

Темы и задания, отражающие структуру и программу изучаемой дисциплины, изложены в контрольных работах. Для оказания помощи студентам в овладении необходимыми расчетами, перед контрольной работой приведены расчетные примеры, которые охватывают большую часть контрольных расчетных задач.

В процессе изучения курса физико-химических методов анализа обучающиеся выполняют одну контрольную работу, которая является не только формой контроля, но и формой методической помощи студентам при изучении предмета. К выполнению контрольной работы можно приступать только после изучения соответствующего раздела курса.

Контрольная работа должна иметь титульный лист (образец заполнения титульного листа приведен в приложении), быть аккуратно оформлена (рукописно или в виде распечатанной пояснительной записки), для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, писать ясно и четко; номера и условия заданий необходимо писать в том порядке, в котором они указаны в варианте. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Если работа не зачтена, студенту необходимо внести исправления в соответствии с указаниями преподавателя. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

В контрольной работе студент должен изложить ответ по существу указанного задания, привести математические выкладки или соответствующие формулы, если это требуется в задании.

Каждый студент выполняет свой вариант контрольной работы.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается!

Контрольную работу на проверку можно приносить заранее на кафедру аналитической химии.

Наряду с контрольными заданиями студенты должны выполнить лабораторный практикум, посетить лекции и практические занятия в период зачетной сессии. Выполнив все контрольные задания и лабораторный практикум, студенты сдают зачет по физико-химическим методам анализа.

1. Методические рекомендации к работе над разделами ФХМА

Физико-химические методы анализа основаны на проявлении характеристических физических свойств определяемых веществ, которые очень чувствительны к изменению их концентраций. При этом в аналитическую форму, обладающую таким характеристическим свойством, определяемый компонент во многих случаях переводят с помощью предварительной химической реакции.

Регистрируемое физическое свойство, функционально связанное с концентрацией определяемого компонента, называют *аналитическим сигналом*. В основе большинства физико-химических методов анализа лежит линейная зависимость аналитического сигнала (Y) от концентрации (c) определяемого компонента: $Y=f(c)$.

В отличие от химических методов ФХМА являются относительными, т.е. требуют предварительного установления функциональной зависимости аналитического сигнала от известной концентрации определяемого компонента.

Основное назначение ФХМА – определение малых содержаний ($10^{-5}\%$ - $10^{-10}\%$) веществ (элементов) в различных природных и производственных материалах.

При работе над разделами ФХМА следует обратить внимание на общий характер зависимости $Y=f(c)$, в которой в разных методах меняется только природа аналитического сигнала, а способы (методы) определения концентраций анализируемых растворов также однотипны – основаны на сравнении аналитических сигналов анализируемых и стандартных растворов определяемых компонентов (элементов).

В разделе 2 «Спектроскопические методы» необходимо усвоить различие атомных и молекулярных спектров излучения и поглощения. Следует также обратить внимание на использование закона Бугера – Ламберта – Бера в абсорбционной спектрометрии, на законы Вавилова и Стокса – Ломмеля – в люминесценции.

В разделе 3 «Электрохимические методы» - на законы Фарадея, Ома, уравнение Нернста. Необходимо усвоить, каким образом все законы используется для целей аналитической химии.

В разделе 4 «Хроматографические методы анализа» следует внимательно отнестись к основным понятиям этой группы методов, а также к классификации методов хроматографии и к расчетным выражениям для определения содержания компонента в пробе.

В приведенных расчетных примерах решения задач рассмотрены основные способы расчета неизвестных концентраций при измерении различных аналитических сигналов, а также физических величин и параметров, функционально с ними связанных. Большую методическую помощь при вы-

полнении контрольной работы окажут источники, приведенные в списке литературы.

2. Спектроскопические методы анализа

2.1 Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа относятся к обширной группе методов молекулярной спектрометрии и основаны на избирательном поглощении света растворами анализируемых соединений. При этом различают фотоколориметрию и спектрофотометрию, которые имеют одну и ту же основу, но обладают различными возможностями.

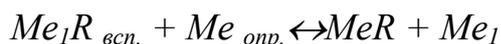
Фотоколориметрия основана на поглощении полихроматического света различных длин волн в видимой области спектра и применяется для анализа только окрашенных растворов. В спектрофотометрии используется поглощение монохроматического света определенной длины волны как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях спектра. Кроме того, спектрофотометрию можно применять как для целей количественного анализа, так и для определения состава светопоглощающих соединений и их фотометрических и термодинамических характеристик.

Спектрофотометрические измерения по точности выше фотоколориметрических и примерно на порядок выше по чувствительности при прочих равных условиях. При спектрофотометрических измерениях легче обеспечить требуемую селективность определения.

Различают прямые и косвенные фотометрические методы. В прямых методах используют соединения, которые обладают собственным поглощением (или окраской) или образуют светопоглощающие соединения в результате реакций комплексобразования с соответствующими фотометрическими реагентами:



В косвенных методах применяют различные варианты, но чаще всего используют вспомогательные светопоглощающие соединения Me_1R , в которых определяемое вещество Me вытесняет вспомогательное вещество Me_1 по реакции замещения, не образуя при этом светопоглощающего соединения:



В результате реакции концентрация вспомогательного светопоглощающего соединения Me_1R уменьшается пропорционально концентрации вступившего в реакцию определяемого вещества Me .

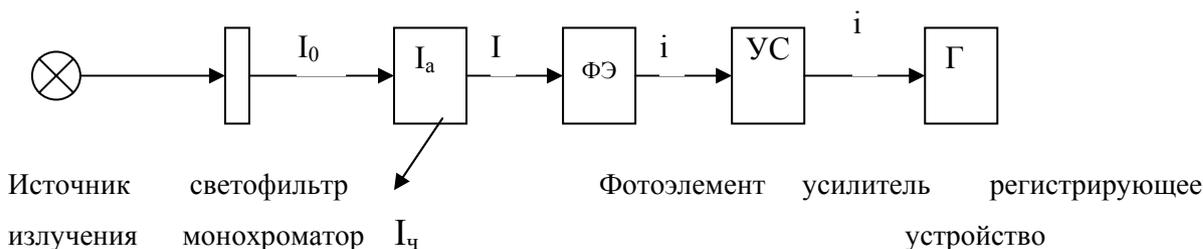


Рисунок 1. Принципиальная схема фотометрических определений

Световой поток, выделенный светофильтром, интенсивностью I_0 , проходя через анализируемый (или фоновый) раствор частично поглощается (I_a), отражается и рассеивается (I_c), а оставшая часть потока (I) проходит через этот раствор и после преобразования в фототок регистрируется гальванометром или связанным с ним регистрирующим устройством. Эта принципиальная схема в аппаратном оформлении реализуется в двух вариантах:

- как показанная на рисунке 1 однолучевая и тогда светопоглощение анализируемых растворов и холостых фоновых измеряется поочередно и разность учитывается регистрирующим устройством или самим экспериментатором.

- в двухлучевых приборах, как в фотоколориметрах, так и в спектрофотометрах, световой поток от источника с помощью зеркал распределяется на два параллельных потока, один из которых проходит через анализируемые растворы, а второй – через холостые фоновые. Разность в светопоглощении этих растворов учитывается регистрирующим устройством автоматически или путем соответствующей компенсации.

Отношение I/I_0 (или i/i_0) называют коэффициентом пропускания $T = I/I_0$, а $\lg \frac{I_0}{I} (\lg \frac{i_0}{i}) = A$ – оптической плотностью раствора. Поглощение света описывается основным законом поглощения, который лежит в основе определения концентрации всеми фотометрическими методами:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda c l} \quad (1)$$

где ε_λ - молярный коэффициент (показатель) светопоглощения – фундаментальная характеристика светопоглощения, зависящая только от природы светопоглощающего соединения и длины волны света; c – концентрация светопоглощающего вещества, моль/л; l – толщина слоя раствора в см.

Уравнение (1) известно как объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера, который обычно используется в логарифмической форме:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon_\lambda c l \quad (2)$$

Эта зависимость $A=f(C)$, где аналитическим сигналом является оптическая плотность A , используется во всех фотометрических методах определения концентрации.

Важным дополнением к основному закону светопоглощения является правило аддитивности, согласно которому суммарная оптическая плотность раствора равна сумме парциальных оптических плотностей всех не взаимодействующих друг с другом поглощающих компонентов раствора:

$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_n c_n l \quad (3)$$

Это правило обычно используется в тех случаях, когда в любой области спектра одновременно свет поглощают несколько компонентов и необходимо определить концентрацию каждого из них. В этом случае составляют систему линейных уравнений по числу компонентов, решением которой и определяют концентрацию каждого из них. Задача решается только с помощью спектрофотометрии [1, 6].

При решении многих аналитических задач, и, прежде всего, при качественной идентификации анализируемых соединений используют спектры поглощения, т.е. **графическое изображение распределения поглощаемой световой энергии по длинам волн**. Природа спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и перемещением (движением) электронов в поглощающих свет молекулах и ионах. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной внутренней энергией в более высокое энергетическое состояние. При этом поглощенная энергия световых квантов $\Delta E = \sum h\nu_i$ оказывается достаточной не только для возникновения колебаний атомов, но и для электронных переходов и расходуется, в основном, на движение электронов в молекуле. Поэтому такие спектры поглощения называют электронными. Наиболее интенсивное движение происходит у валентных электронов внешних оболочек. Молекулярные спектры поглощения практически полностью утрачивают тонкую линейчатую структуру, соответствующую отдельным переходам электронов, и приобретают форму широких полос. Это происходит из-за того, что внешние электроны атомов наиболее подвержены воздействию внешнего окружения вследствие межмолекулярных взаимодействий, взаимодействия с молекулами растворителя и фотометрического реагента. При этом основной вклад в уширение полос поглощения вносят столкновения частиц, тепловое движение и естественное уширение, обусловленное резким уменьшением «жизни» возбужденного состояния молекулы, по сравнению с возбужденным состоянием отдельных атомов, которые дают линейчатый спектр. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad (4)$$

где h – постоянная Планка.

У возбужденных атомов время «жизни» $\sim 10^{-8}$ с, а у молекул вследствие значительно большей вероятности безызлучательных потерь энергии $\sim 10^{-13}$ с. Такое резкое уменьшение Δt на пять порядков вызывает соответствующее возрастание величины ΔE , что и обуславливает естественное превращение отдельных линий в сплошную полосу. Так, при $\Delta t \sim 10^{-8}$ с, уширение полосы $\Delta\lambda$ составляет приблизительно 10^{-3} нм, а при $\Delta t \sim 10^{-13}$ с – $\Delta\lambda \sim 100$ нм. Вот такие полосы с полушириной максимумов поглощения порядка 100 нм и характерны для молекулярных спектров поглощения в видимой области спектра.

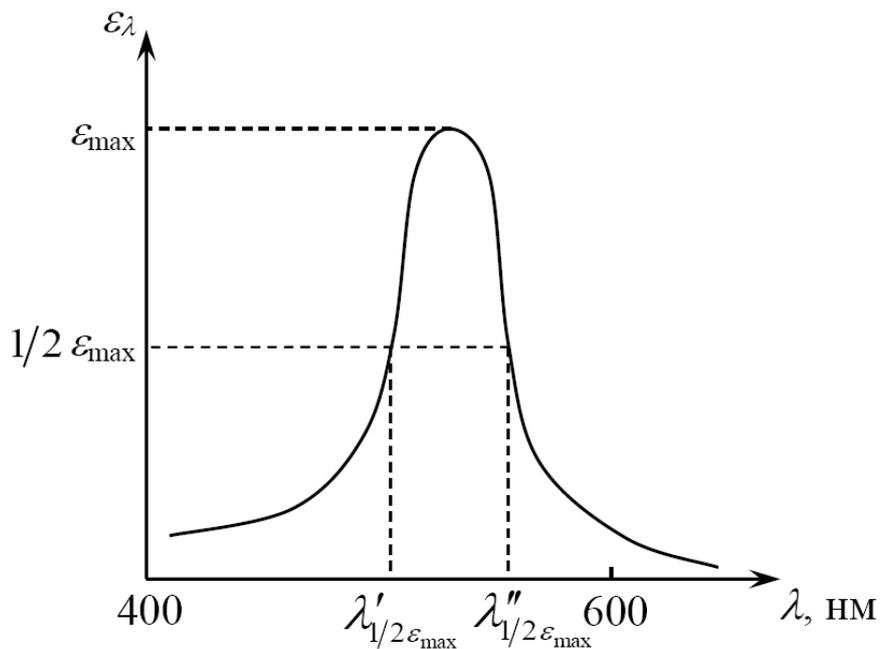


Рисунок 2. Схематическое изображение электронного спектра поглощения

Электронные спектры поглощения в видимой области (400÷750 нм) характеризуются определенным интервалом длин волн, соответствующим половинным значениям ε_{\max} ($\lambda'_{1/2\varepsilon_{\max}} - \lambda''_{1/2\varepsilon_{\max}}$), которые максимально поглощаются конкретным соединением.

При качественной идентификации необходимым условием является достаточная контрастность фотометрической реакции идентифицируемых соединений. Под контрастностью фотометрической реакции понимают разность длин волн максимумов поглощения идентифицируемых соединений. Достаточной контрастностью принято считать величину $\Delta\lambda = 100$ нм. Это же условие относится и к фотометрическим реагентам. Лучшим фотометрическим реагентом считается тот, который при прочих равных условиях обеспечивает достаточную контрастность фотометрической реакции.

Понятие «чувствительность определения» часто распространяют на различные характеристики, применяемые для количественной оценки возможности определения минимального содержания элемента фотометрическим методом.

Часто, исходя из выражения основного закона светопоглощения, чувствительность фотометрической реакции выражают минимальной концентрацией C_{\min} (в мкг/мл) и определяемым минимумом m (в мкг):

$$C_{\min} = \frac{A \cdot 10^3 M \mu}{\varepsilon_{\lambda} l} \quad (5)$$

$$m = C_{\min} V = \frac{A \cdot 10^3 M \mu}{\varepsilon_{\lambda} l} V \quad (6)$$

где A_{\min} - наименьшее значение оптической плотности раствора, надежно регистрируемое измерительным прибором;

M и μ – относительная молярная (атомная) масса и число атомов определяемого элемента, содержащихся в молекуле светопоглощающего соединения;

V – значение конечного (общего) объема фотометрируемого раствора, мл;

ε_{λ} - молярный коэффициент светопоглощения; l – толщина поглощающего слоя.

Чем меньше минимальная оптическая плотность, надежно измеряемая прибором, и чем больше значения ε_{λ} и l , тем выше чувствительность при прочих равных условиях. Основным фактором, влияющим на чувствительность определения, является молярный коэффициент светопоглощения ε_{λ} .

Значения ε_{λ} изменяются в широких пределах, достигая максимально 100000 – 120000 л·моль⁻¹·см⁻¹. Поэтому при определении очень малых концентраций $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л используют фотометрические реагенты, образующие с определяемыми ионами комплексные соединения с $\varepsilon_{\lambda} \sim 5 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹ и кюветы с максимальной толщиной слоя l . Кроме того, химическую реакцию образования комплексного соединения проводят при таких условиях (рН раствора, избыток реагента и т.п.), когда определяемый ион Me количественно переходит в светопоглощающее соединение:



Для перевода катиона Me в комплекс MeR на 99 % необходимо обеспечить, условие:

$$\beta'_{MeR}[C_R] \geq 10^2 \quad (7)$$

где β'_{MeR} – условная константа устойчивости светопоглощающего соединения MeR ;

$[C_R]$ – равновесная концентрация всех форм фотометрического реагента (формульная концентрация), моль/л.

Определяемый минимум m характеризует наименьшее массовое содержание вещества, которое еще можно определить по данной методике. Если в уравнении (6) $V/l = q$ принять за «эффективное» сечение кюветы (в см²), то определяемый минимум можно записать в такой форме:

$$m = \frac{A_{\min} \cdot q \cdot M \cdot \mu \cdot 10^3}{\varepsilon_{\lambda}} \quad (8)$$

Приняв $A_{\min} = 0.001$ и отнеся определяемый минимум к эффективному сечению кюветы 1 см^2 , Сендел ввел в аналитическую практику самое простое выражение условного определяемого минимума (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) [13]:

$$m_s = \frac{\mu \cdot M}{\varepsilon_\lambda}, \quad (9)$$

которое очень удобно использовать при оценке фотометрических реагентов.

Условная чувствительность по Сенделу определяется числом микрограммов определяемого элемента, превращенного в светопоглощающее соединение, которое в слое раствора с поперечным сечением 1 см^2 показывает оптическую плотность, равную 0.001.

В современной литературе [7] так же широко используется и другой условный коэффициент чувствительности – удельное поглощение (a), которое по существу является обратным коэффициенту Сендела:

$$a = \frac{\varepsilon_\lambda}{\mu \cdot M \cdot 10^3}, \quad [\text{см}^2 / \text{мкг}] \quad (10)$$

Удельное поглощение адекватно оптической плотности раствора при концентрации определяемого элемента $1 \text{ мкг}/\text{мл}$ и толщине поглощающего слоя 1 см .

Наиболее точные результаты измерений оптической плотности раствора, где наблюдаются минимальные погрешности, можно получить в интервале значений от 0.3 до 0.8. ($A_{\text{opt.}} = 0.43$).

Для обеспечения максимальной чувствительности фотометрического определения необходимо обеспечить наибольшее значение аналитического сигнала $A = \lg \frac{I_0}{I}$, а он обеспечивается при наименьшем значении величины прошедшего через поглощающий раствор света I . Для этих целей используют монохроматический свет, либо применяют узкополосные светофильтры, которые из светового потока I_0 выделяют (пропускают к раствору) только тот интервал длин волн, которые максимально поглощаются раствором, т.е. светофильтр должен пропускать только такие длины волн света, которые максимально поглощаются анализируемым раствором при условии, что используемый фотометрический реагент R в этой области света не поглощает.

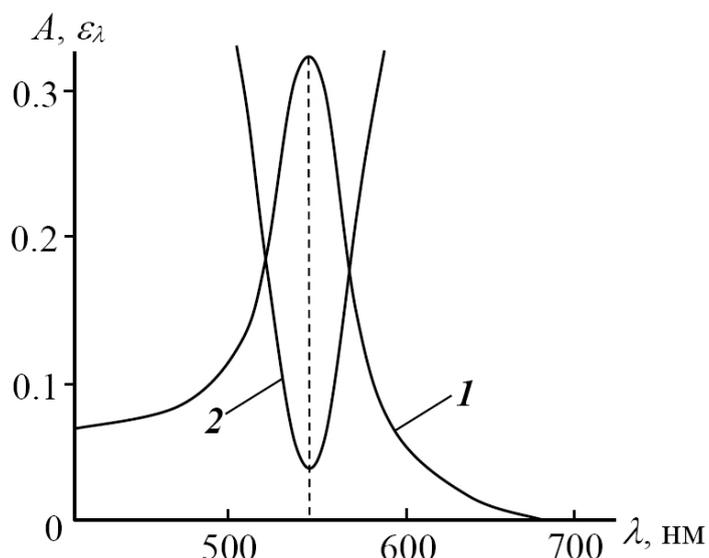


Рисунок 3. Графическое условие выбора светофильтра

Если спектры поглощения фотометрируемого соединения и применяемого фотометрического реагента R перекрываются, то оптимальный интервал длин волн, пропускаемый светофильтром, соответствует максимальной разности $\Delta\varepsilon$ или ΔA между фотометрируемым раствором и реагентом.

В этом случае оптическую плотность анализируемых растворов нужно обязательно измерять относительно раствора реагента той же концентрации, либо оптическую плотность раствора реагента измерять отдельно и ее вычитать из суммарной плотности:

$$A_{MeR} = A_{MeR+R} - A_R$$

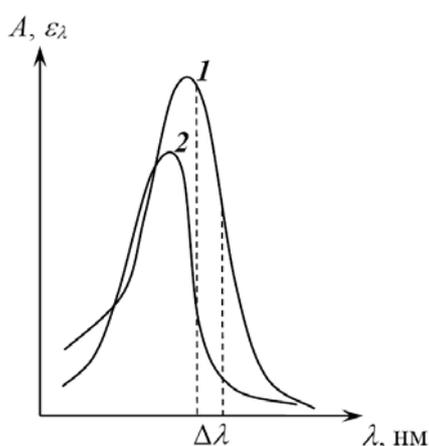


Рисунок 4. Графическое условие выбора светофильтра при перекрывании спектров поглощения фотометрического реагента и анализируемого раствора

Следует также учитывать значение рН раствора при проведении фотометрических определений. Химические реакции определяемых элементов с фотометрическими реагентами, не обладающими кислотно–основными свойствами или являющимися анионами сильных кислот, целесообразно проводить в достаточно кислых средах, где протонирование реагента практически отсутствует, а степень гидрокомплексообразования катионов металлов

минимальна, и, следовательно, создаются оптимальные условия для максимальной относительной устойчивости фотометрируемых соединений.

В тех случаях, когда в качестве фотометрического реагента используется анион слабой кислоты, оптимальный интервал значений рН раствора выбирается таким, где процессы протонирования реагента и гидроксокомплексообразования определяемого катиона уравниваются друг друга, т.е. при таком рН, где условная константа устойчивости комплекса MeR (β'_{MeR}) – максимальна [13]. Графически это условие определяется из зависимости $A = f(\text{pH})$:

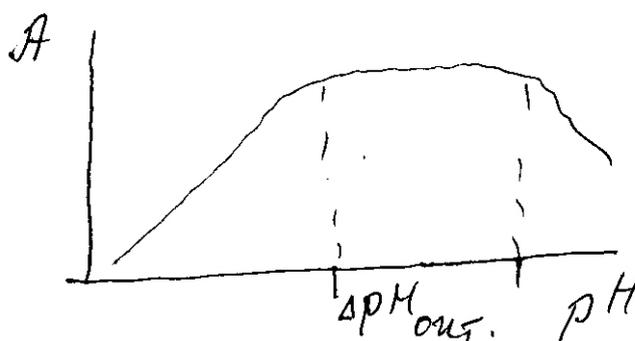


Рисунок 5. Графическое изображение влияния рН на фотометрирование растворов

2.1.1 Методы определения концентрации

В фотометрических методах анализа могут использоваться различные методы определения концентрации определяемого вещества.

Три наиболее распространенных метода определения концентрации, которые могут быть использованы не только в фотометрии, а и в других физико-химических методах:

- метод сравнения
- метод градуировочного графика
- метод добавок

Метод сравнения основан на сравнении аналитических сигналов (A) исследуемого и стандартного растворов:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{ст}} \quad (11)$$

Метод градуировочного графика:

Для образцов с известным содержанием определяемого компонента (т.н. «стандартов»), проводят измерение аналитического сигнала. По результатам измерений, строят градуировочный график в координатах аналитиче-

ский сигнал – содержание определяемого компонента. Затем, проводят измерение для исследуемого образца (раствора), и, зная значение величины аналитического сигнала, находят по градуировочному графику содержание компонента в исследуемом образце.

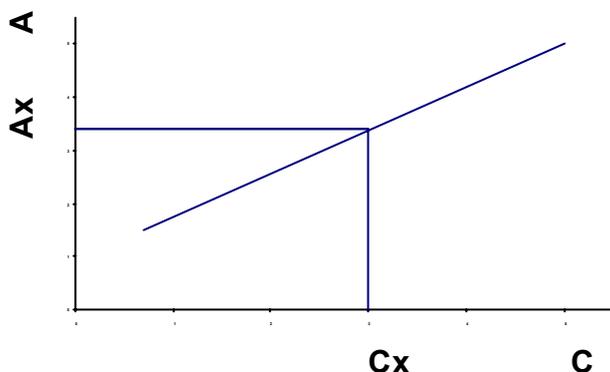


Рисунок 6. Определение концентрации методом градуировочного графика

Метод добавок

Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения. Определение концентрации раствора этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и этого же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества.

Метод добавок применяют для устранения мешающего влияния посторонних примесей и чаще всего, для оценки правильности методики фотометрического анализа. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного (с добавкой) окрашенных растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов и веществ в присутствии больших количеств посторонних веществ (воздух рабочей зоны, атмосферный воздух, вода, почва, биосреды).

Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения (уравнения (1) и (2)).

Неизвестную концентрацию вещества C_x находят либо графическим способом, либо расчетным методом по формуле:

$$C_x = C_d \cdot \frac{A_x}{A_{x+d} - A_x} \quad (12)$$

Кроме этих методов, в фотометрическом анализе можно отметить следующие методы:

- дифференциальный метод
- экстракционно-фотометрический метод
- метод фотометрического титрования.

Дифференциальный метод

Сущность метода состоит в том, что оптические плотности анализируемых и стандартных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением, а по отношению к раствору определяемого элемента с известной концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора. Метод применяют при определении больших содержаний элементов, а так же для устранения мешающего влияния посторонних компонентов и исключения поглощения реагента. В этом методе измеренная относительная оптическая плотность A' представляет собой разность оптических плотностей фотометрируемого раствора и раствора сравнения:

$$A'_x = A_x - A_0 = \varepsilon_\lambda \cdot (C_x - C_0) \cdot l \quad (13)$$

$$A'_{CT} = A_{CT} - A_0 = \varepsilon_\lambda \cdot (C_{CT} - C_0) \cdot l \quad (14)$$

Неизвестную концентрацию C_x определяют так же как в методе сравнения:

$$\frac{A'_x}{A'_{CT}} = \frac{C_x - C_0}{C_{CT} - C_0} \quad (15)$$

откуда:

$$C_x = C_0 + A'_x(C_{CT} - C_0) / A'_{CT}, \quad (16)$$

либо используют градуировочный график, в начале координат которого откладывается значение концентрации C_0 .

Существуют и другие варианты этого метода, среди которых так же широко применяются два следующих:

В первом из них концентрация раствора сравнения (нулевого) больше концентрации анализируемых растворов ($C_0 > C_{cm}, C_x$). В этом варианте применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за раствор сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Максимальная концентрация анализируемых растворов ограничивается концентрацией C_0 раствора сравнения. Концентрацию C_x исследуемого раствора определяют аналогично предыдущему варианту с той лишь разницей, что здесь относительная оптическая плотность исследуемого раствора равна разности оптической плотности между значениями оптической плотности раствора сравнения и анализируемого раствора: $A'_x = A_0 - A_x$. Концентрацию C_x исследуемого раствора рассчитывают по выражению:

$$C_x = C_0 - \frac{(C_0 - C_{CT}) \cdot A'_x}{A'_{CT}} \quad (17)$$

Если для определения неизвестной концентрации C_x используют градуировочный график, то его строят в координатах $A'_{cm} = f(C_0 - C_{CT})$

При $A'_x = 0$: $C_x = C_0$ и при $\Delta C = 0$: $C_x = C_0$.

Сочетание первых двух вариантов реализуется в двустороннем или полном дифференцировании, где объединены прямой ($C_{x,CT} > C_0$) и обратный ($C_0 > C_{x,CT}$) порядок дифференциальных измерений при фотометрическом определении веществ. Двухстороннее дифференцирование при использовании одного и того же раствора сравнения позволяет увеличить интервал анализируемых концентраций примерно в 2 раза при неизменной воспроизводимости результатов.

При фотометрировании анализируемых растворов, концентрации которых больше, чем концентрация раствора сравнения ($C_{x,CT} > C_0$), значения относительной оптической плотности берут, как обычно, со знаком плюс (+). Если концентрации анализируемых растворов меньше, чем концентрация раствора сравнения ($C_{x,CT} < C_0$), то полученные при фотометрировании растворов значения относительной оптической плотности берут со знаком минус (-) [6].

Для построения градуировочного графика готовят несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества большими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями, меньшими, чем в растворе сравнения.

Относительные оптические плотности первой серии растворов откладывают на положительной полуоси графика, а второй серии – на отрицательной.

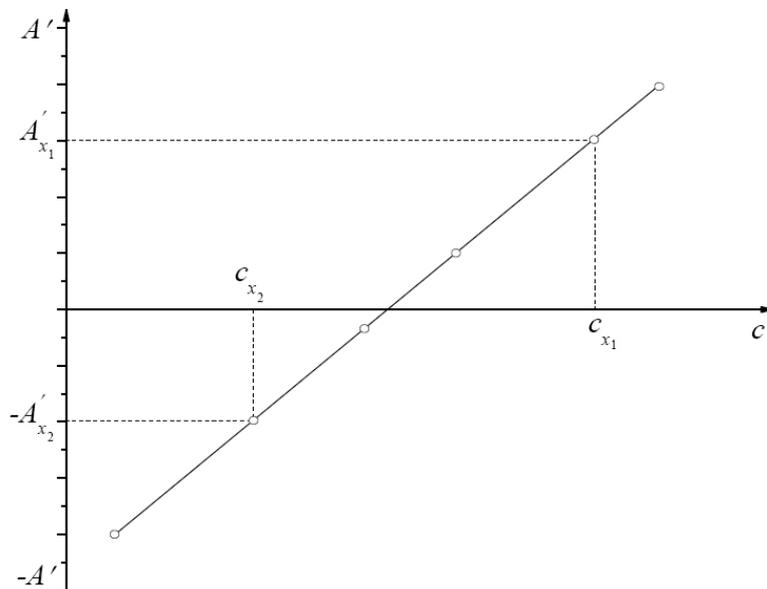


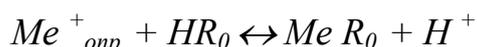
Рисунок 7. Вид градуировочного графика при определении концентрации дифференциальным методом

Концентрацию исследуемого раствора определяют с помощью градуировочного графика (см. рис.7), используя положительную или отрицательную полуоси в зависимости от прямого или обратного порядка измерений относительной оптической плотности исследуемого раствора.

Концентрации исследуемого раствора можно также рассчитывать по формулам (15) и (16) при прямых и обратных дифференциальных измерениях оптической плотности раствора соответственно.

Экстракционно – фотометрический метод

Определяемый ион Me с помощью экстракционного реагента HR_0 в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, экстрагируют в органическую фазу, в которой непосредственно и определяют соответствующим фотометрическим методом. Схематически процесс экстракции определяемого компонента, можно описать такой реакцией:



Этот метод обеспечивает высокую селективность определения и одновременно позволяет сконцентрировать определяемый ион Me . Количественное проведение однократной экстракции достигается при следующем условии для экстрагируемого соединения:

$$D \geq 99 \frac{W}{V_0} \quad (18)$$

где D – коэффициент распределения;

W и V_0 – объемы водной и органической фаз соответственно.

Коэффициент распределения D определяется соотношением:

$$D = K'_{ЭКC} \cdot \frac{[HR_0]}{[H^+]} = K_{ЭКC} \alpha_{Me} \cdot \frac{[HR_0]}{[H^+]} \quad (19)$$

где: $K'_{ЭКC}$ – условная константа экстракции, т.е. условная константа равновесия реакции экстракции;

$[HR]_0$ – равновесная концентрация экстракционного реагента в органической фазе, моль/л;

α_{Me} – молярная доля реакционной формы экстрагируемого иона Me от суммы всех форм в растворе.

Фотометрическое (спектрофотометрическое) титрование

Фотометрическое титрование выполняется аналогично визуальному титрованию, но одновременно измеряется по мере титрования и оптическая плотность титруемого раствора. По результатам титрования строят кривую титрования в координатах $A = f(V)$, по точке излома на которой определяют эквивалентный объем ($V_{ЭКВ}$) реагента – титранта точно известной концентрации.

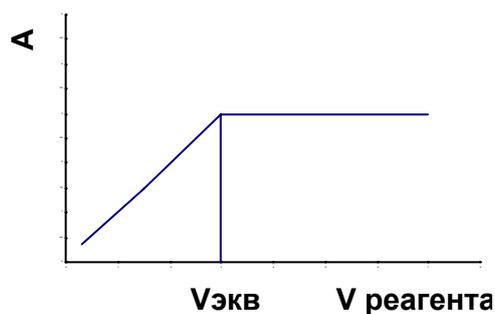


Рисунок 8. Схематическое изображение кривой фотометрического титрования

Зная расход титранта и состав образующегося светопоглощающего соединения, находят массу (мг) определяемого элемента исходя из уравнения материального баланса между взаимодействующими веществами Me и HR_0 :

$$m_{Me} = C_R \cdot \frac{1}{n} \cdot V_{ЭКВ} \cdot M_{Me}, \quad (20)$$

где: C_R – молярная (формульная) концентрация реагента – титранта, моль/л.;

n - число молекул реагента в составе светопоглощающего, связанных с одним ионом определяемого элемента Me ;

$V_{ЭКВ}$ – эквивалентный объем реагента-титранта, мл.;

M – относительная молярная масса определяемого элемента Me .

Возможны и другие формы кривых титрования в зависимости от того, какой компонент фотометрической реакции обладает светопоглощением и каково соотношение ε_λ , если свет поглощают одновременно два компонента. Но использование таких кривых титрования ограничено отдельными частными примерами.

С различными вариациям приведенных выше методов определения концентрации можно более подробно ознакомиться в источниках [6, 13].

2.1.2 Метрологические характеристики в фотометрическом анализе

Традиционно под термином "чувствительность" понимают возможность обнаружения или определения при помощи данной методики малых содержаний вещества ("методика высокочувствительна" - значит, она позволяет работать в области очень низких концентраций). Простейшей численной величиной, характеризующей эту возможность, служит коэффициент чувствительности (S).

Если градуировочная функция линейна, то коэффициент чувствительности, как метрологическая характеристика, представляет собой тангенс угла наклона градуировочного графика $A = f(C)$.

Величина S определяется первой производной градуировочной функции $A = f(C)$:

$$\frac{dA}{dC} = \frac{d(\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l)}{dC} = \varepsilon_\lambda \cdot l \quad (21)$$

т.е. $tg\alpha$ тем больше, чем больше произведение $\varepsilon_\lambda \cdot l$, а ε_λ достигает наибольшего значения в области максимального поглощения лучей светопоглощающим соединением.

Знание только величины коэффициента чувствительности недостаточно для ответа на вопрос, насколько низкие содержания можно определять с помощью той или иной методики. Ответ на этот вопрос дает величина предела обнаружения ($m_{мин}$).

Под абсолютным пределом обнаружения понимают то наименьшее массовое содержание элемента (вещества), которое можно обнаружить данным методом с определенной доверительной вероятностью (P). Он может быть задан и минимальной величиной аналитического сигнала $A_{мин}$, уверенно отличающегося от сигнала фона A_ϕ . Минимальную обнаруживаемую концентрацию $C_{мин}$ называют относительным пределом обнаружения. Предел обнаружения количественно выражают через коэффициент чувствительности S :

$$m_{мин} = \frac{3S_{A\phi}}{S} = \frac{3\sqrt{\frac{\sum_i (\bar{A}_\phi - A_{i\phi})^2}{n-1}}}{S}, \quad (22)$$

где $S_{A\phi}$ – стандартное отклонение оптической плотности фона в отсутствие определяемого компонента;

n – число параллельных измерений.

Для характеристики возможностей методики с точки зрения количественного анализа используют величину, называемую пределом определения c_{lim} . В литературе до сих пор широко распространено и более раннее название этой величины – нижняя граница определяемых содержаний (c_n). Предел определения – это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $S_r(c)_{max}$. Очевидно, что c_{lim} должно быть больше $c_{мин}$. Для нахождения c_{lim} следует определить ряд значений $S_r(c)$ при различных концентрациях, по полученным значениям построить экспериментальную зависимость относительного стандартного отклонения $S_r(c)_{max}$ от c (имеющую вид убывающей кривой - обычно близкой к гиперболе) и найти концентрацию, начиная с которой величины $S_r(c)$ становятся меньше, чем заданное предельное значение $S_r(c)_{max}$. Иногда принимают $S_r(c)_{max} = 0.33$. Однако легко показать, что в этом случае $c_{lim} \approx c_{мин}$, что противоречит здравому смыслу. Поэтому существуют и другие, упрощенные способы оценки c_{lim} . В частности, часто принимают величину c_{lim} равной $k \cdot c_{мин}$, где коэффициент k выбирают обычно равным 2 или 3. Ввиду неоднозначности оценки нижней границы определяемых содержаний эту величину в аналитической химии используют реже, ограничиваясь, как правило, расчетом $c_{мин}$.

Нижняя граница определяемых содержаний – это такое минимальное содержание, при определении которого $S_r \leq 0.33$.

Относительное стандартное отклонение определяется по формулам:

$$S_r = \frac{S_C}{C} \text{ или } S_r = \frac{S_C}{A} \text{ или } S_r = \frac{S_C}{m} \quad (23)$$

Доверительный интервал (ΔC , Δm). При представлении результата определения C или m всегда необходимо указывать его доверительный интервал [7]: $C = C \pm \Delta C$ или $m = m \pm \Delta m$.

$$\Delta C = S_C \cdot t_{p,f} / \sqrt{n} = S_{\bar{C}} \cdot t_{p,f} \quad (24)$$

$$\Delta m = S_m \cdot t_{p,f} / \sqrt{n} = S_{\bar{m}} \cdot t_{p,f}, \quad (25)$$

где: S_C , S_m - стандартные отклонения единичных измерений;

$S_{\bar{C}}$, $S_{\bar{m}}$ - стандартные отклонения среднего результата;

$t_{p,f}$ – квантиль Стьюдента, коэффициент нормированных отклонений при заданных P и $f = n-1$ (обычно $P = 0.95$).

2.2 Инфракрасная спектроскопия

Среди методов, основанных на поглощении излучения, инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) отличается определенной особенностью в связи с тем, что способностью избирательно поглощать излучение в инфракрасной области (> 750 нм) спектра, могут только те молекулы веществ и соединений, которые обладают способностью изменять дипольный момент при колебаниях атомов.

Инфракрасные колебательные спектры более сложные, чем электронные спектры в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях, поскольку большинство колебаний атомов проявляется именно в инфракрасной области. Различия между ними вытекают из природы взаимодействия поглощающих молекул и их окружения с излучением. В УФ - и видимой областях спектра поглощение излучения связано с электронной перестройкой поглощающих молекул, поэтому линии поглощения уширяются и сливаются в достаточно широкие полосы поглощения, а электронный спектр даже сложных молекул состоит из одной – двух широких полос поглощения в УФ и видимой областях.

Линии ИК-спектра также уширяются, но не настолько, чтобы слиться в полосу.

Колебания, происходящие в многоатомной молекуле, бывают двух типов:

- скелетные, в которых атомы «скелета» молекулы участвуют примерно в одинаковой степени;
- колебания характеристических групп, при которых сильные смещения испытывает лишь малая группа атомов молекулы.

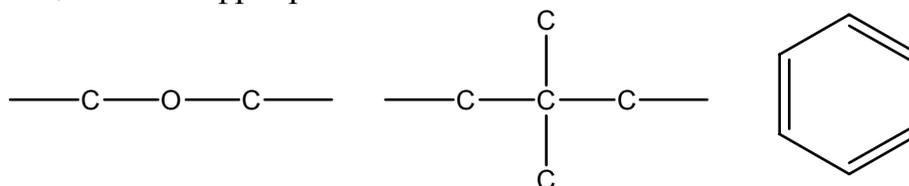
Частоты скелетных колебаний органических молекул обычно наблюдаются в интервале волновых чисел $1400 \div 700$ см⁻¹ и характерны для линейных и разветвлено-цепных структур молекул. И хотя отдельные полосы поглощения очень трудно отнести к определенным колебаниям атомов, зато в целом совокупность наблюдаемых полос поглощения достаточно характеризует исследуемую молекулярную структуру.

Частоты колебаний характеристических групп, напротив, мало зависят от строения молекулы в целом, и в основном находятся в областях, не перекрывающихся с областью скелетных колебаний, и могут быть использованы для аналитических целей. Именно по характеристическим частотам определенных атомных групп и проводят идентификацию органических соединений и обнаружение тех или иных атомных группировок и радикалов. Например, группы CH_3^- , C_2H_5^- , CN^- , NH_2^- , OH^- , а также анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , SiO_2 в неорганических соединениях.

Согласно правилам расчета количества нормальных колебаний (подробнее теоретические основы молекулярной спектроскопии рассматриваются

в курсе физической химии, например [10,11]), сложная молекула имеет большое число нормальных колебаний, многие из которых могут проявляться в инфракрасном спектре. Каждая нормальная мода вовлекает в движение все, или почти все, атомы молекулы, но в одних модах все атомы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других – некоторые малые группы атомов смещаются значительно сильнее, чем остальные. По этому признаку нормальные колебания можно разделить на два класса: *скелетные колебания*, которые затрагивают все атомы в одинаковой степени, и *колебания характеристических групп*, при которых сильные перемещения испытывает лишь небольшая часть молекулы. Рассмотрим эти два класса по отдельности.

Частоты скелетных колебаний обычно приходятся на область $1400 \div 700 \text{ см}^{-1}$ и характерны для линейных и разветвленно-цепных структур в молекуле. Так каждая из, например эфирных, *трет*-бутильных, фенильных и т.п. групп имеет несколько мод скелетных колебаний и, значит, несколько полос поглощения в инфракрасной области.



Отдельные полосы почти невозможно приписать определенным колебательным модам, но в целом совокупность наблюдаемых полос весьма точно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Кроме того, вид этих полос поглощения обычно чувствителен к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце. Такие полосы иногда называют «отпечатками пальцев», поскольку уже по их присутствию в спектре молекула или ее структурная часть могут быть идентифицированы. Наглядный пример этому представлен на рисунке 9, где сравниваются инфракрасные спектры естественного и синтезированного тимидина. Необыкновенно точная корреляция между спектрами показывает, что синтезированный продукт полностью идентичен естественному.

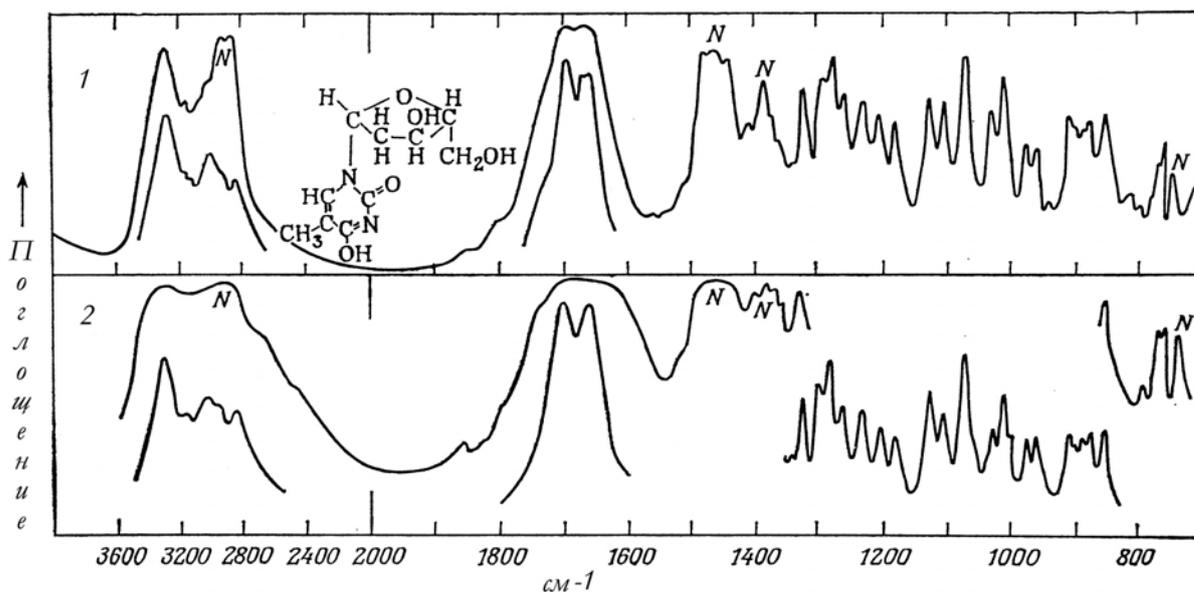


Рисунок 9. Сравнение областей «отпечатка пальца» инфракрасных спектров синтезированного (1) и естественного (2) тимидина (N – поглощение жидкого парафина, в котором взвешен твердый тимидин).

Частоты колебаний *характеристических групп*, напротив, почти не зависят от строения молекулы в целом и, за редким исключением, приходятся на области частот, лежащие заметно выше или заметно ниже области частот скелетных колебаний; в таблицах характеристических частот представлены значения частот колебаний таких групп. Из этих таблиц видно, что для концевых групп, содержащих легкие атомы (таких, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$ и т.д.) характерны высокие частоты, тогда как тяжелые атомы ($-\text{C}-\text{Cl}$, $-\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{I}$, металл-металл и т.д.) снижают характеристические частоты. Частоты колебаний групп и, следовательно, их спектры весьма характерны и могут быть использованы для анализа. Например, для группы $-\text{CH}_3$ характерны полосы поглощения, обязанные *симметричному валентному* колебанию связи $\text{C}-\text{H}$, неизменно находящиеся в области между 2850 и 2890 cm^{-1} , *антисимметричному валентному* колебанию – в области $2940 \div 2980$ cm^{-1} , *симметричному деформационному* колебанию (типа «открытые-закрытый зонтик») – вблизи 1375 cm^{-1} и *антисимметричному деформационному* колебанию – вблизи 1470 cm^{-1} . В свою очередь группа $>\text{C}=\text{O}$ дает достаточно четкое и интенсивное поглощение между 1600 и 1750 cm^{-1} , в значительной степени зависящее от вида заместителя в группе. Пример использования данных по характеристическим частотам приведен на рисунке 10; это спектр тиоуксусной кислоты – уксусной кислоты, в которой один атом кислорода заменен атомом серы; спрашивается, какую структуру имеет молекула: $\text{CH}_3\text{CO}-\text{SH}$ или $\text{CH}_3\text{CS}-\text{OH}$? Инфракрасный спектр дает однозначный ответ: весьма отчетливое поглощение вблизи 1730 и 2600 cm^{-1} говорят о наличии групп $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{SH}$, соответственно. В то же время отсутствие заметного (на общем фоне, обязанном скелетным колебаниям) поглощения вблизи 1100 и 3600 cm^{-1} указывает на отсутствие групп $>\text{C}=\text{S}$ и $-\text{OH}$.

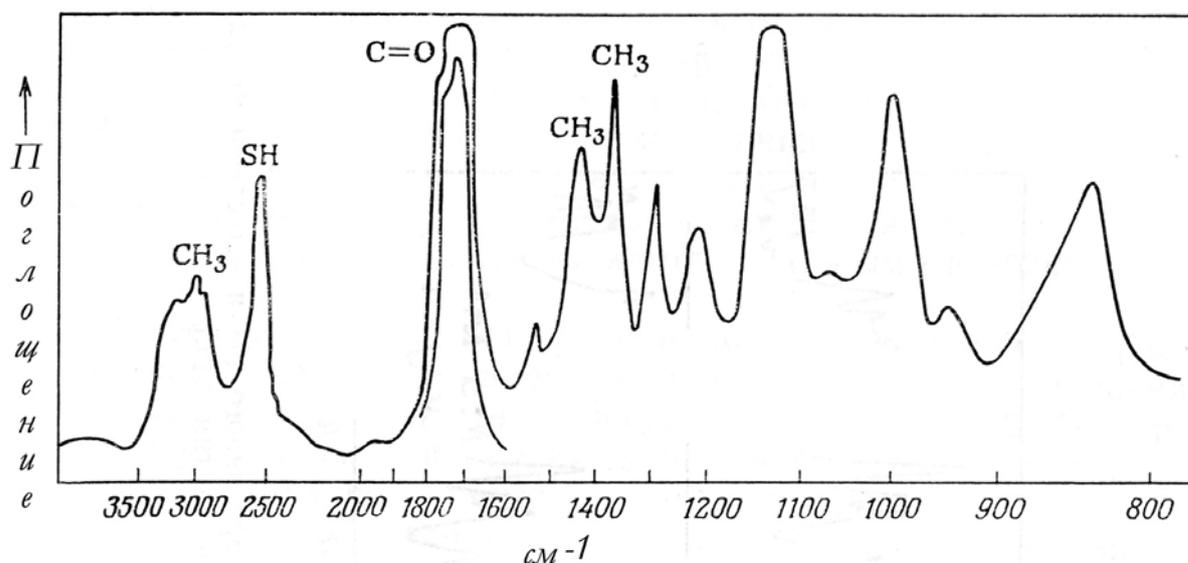


Рисунок 10. Инфракрасный спектр тиоуксусной кислоты $\text{CH}_3\text{CO-SH}$.

Понятие колебания характеристических групп может быть распространено на колебания обособленных частей молекулы, частоты которых не слишком близки к частотам скелетных колебаний. Так, локализованные кратные связи (например, $>\text{C}=\text{C}<$ или $-\text{C}\equiv\text{C}-$) имеют частоты, которые являются весьма характерными. Однако когда две такие обособленные группы, имеющие сравнимые частоты, оказываются в молекуле рядом, возникает резонансное взаимодействие, значительно сдвигающее наблюдаемые частоты относительно ожидаемой величины. Так обособленная карбонильная группа в кетоне ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) и двойная связь $>\text{C}=\text{C}<$ имеют характеристические частоты 1715 и 1650 см^{-1} , соответственно, когда же они находятся рядом, образуя структуру $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, их индивидуальные частоты смещаются соответственно к 1675 и 1600 см^{-1} и интенсивность полосы $>\text{C}=\text{C}<$ увеличивается, становясь сравнимой с принципиально более интенсивной полосой $>\text{C}=\text{O}$. При более сильной связи этих групп, как, например, в радикале кетена, $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$, наблюдается поглощение вблизи 2100 и 1100 см^{-1} , которое уже очень сильно сдвинуто относительно характеристических частот обособленных групп.

Сдвиги частот характеристических групп могут возникать и по другим причинам, в частности в результате взаимодействия между различными молекулами. Так, валентная частота группы $-\text{OH}$ в спиртах сильно зависит от силы образующейся водородной связи, которая удлиняет и ослабляет связь $-\text{OH}$ и, следовательно, понижает ее частоту. Если водородная связь образуется между группой $-\text{OH}$ и, скажем, карбонильной группой, то частота карбонильной групп также понижается, хотя и в меньшей степени, чем у $-\text{OH}$, поскольку водородная связь ослабляет связывание и в группе $>\text{C}=\text{O}$. Однако уже сами по себе сдвиги частот характеристических групп, обусловленные резонансными или межмолекулярными эффектами, являются высоко характеристическими и весьма полезны для аналитических целей.

Подобным же образом сдвиги частот колебаний могут быть вызваны изменением физического состояния, в особенности если молекулы обладают дипольным моментом. Обычно чем более конденсирована фаза, тем ниже частота колебаний молекулы. Так, например, для полярных молекул HCl при переходе из газообразного в жидкое состояние наблюдается сдвиг на 100 см^{-1} , а при затвердевании – понижение частоты еще на 20 см^{-1} . Для неполярных молекул CO₂, напротив, при затвердевании наблюдаются ничтожные сдвиги частот ее симметричных колебаний и значительное, на 60 см^{-1} , понижение частоты антисимметричного колебания.

Теперь очень коротко остановимся на вопросе об интенсивностях инфракрасных полос. Как известно, инфракрасный спектр возникает лишь тогда, когда колебание вызывает изменение электрического дипольного момента молекулы. Тогда разумно предположить, что колебания более полярной связи будут порождать и более интенсивный инфракрасный спектр. Это в общих чертах подтверждается на практике. Так интенсивность в ряду полос >C=O, >C≡N– и >C=C< уменьшается; то же самое наблюдается и для ряда –OH, >NH и R₃CH. По этой же причине к сильному поглощению приводят колебания решетки ионных кристаллов.

Так как при поглощении света в ИК-области энергия реализуется, в основном, за счет колебаний атомов и атомных групп в молекулах светопоглощающих соединений, то имеются определенные особенности проведения анализа этим методом.

Во-первых, в качестве источника ИК-излучения используют не лампы накаливания, а специальные нагреватели – штифт Нернста, глобар или нихромовая лента, испускающие ИК-излучение.

Приемниками излучения, в отличие от УФ- и видимой областей спектра, служат не фотоэлементы или ФЭУ, а тепловые – термопары и фотосопротивления. Кроме того, вся оптика используемых приборов – спектрометров, а также кюветы, в которых находятся растворы светопоглощающих соединений, должны быть изготовлены из «прозрачных» для ИК-излучения материалов – обычно это кристаллы галоидов щелочных металлов (NaCl, KBr).

Большое значение в количественной ИК-спектрометрии имеет неизбежное поглощение фона, особенно при использовании твердых брикетированных образцов. Например, в спектре (рис. 11) кроме полос 1 – 3, обусловленных поглощением определенными характеристическими группами, на всем протяжении спектра наблюдается неизбежное поглощение фона – Δ.

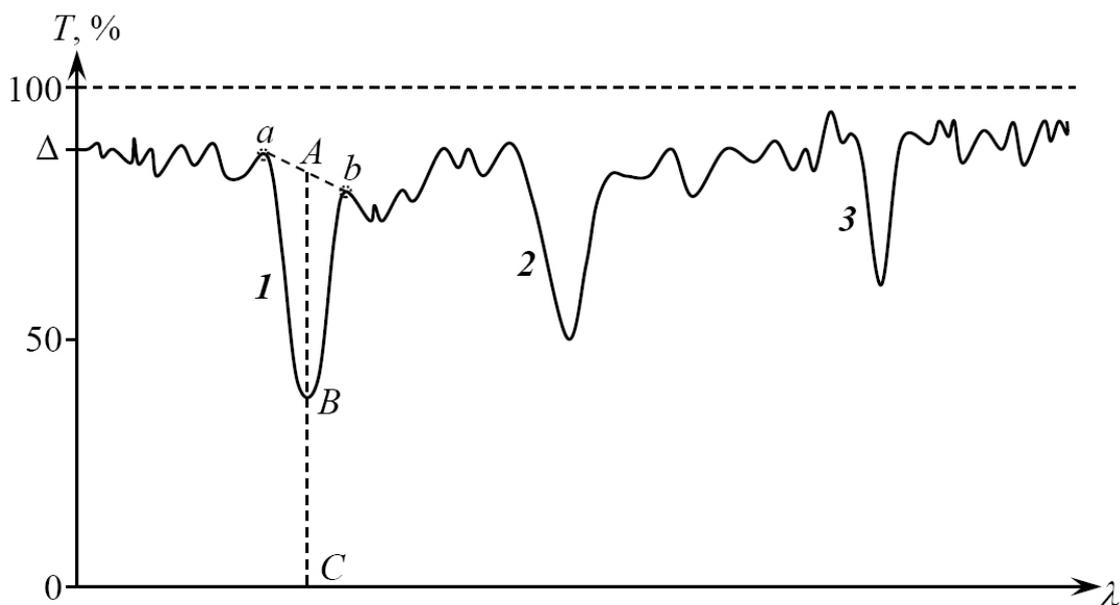


Рисунок 11. Пример использования метода базисных линий

Для того чтобы определить поглощение, обусловленное только анализируемым компонентом, и исключить из экспериментально измеренного поглощения величину фона используется ряд приемов. В первом приближении эту задачу можно решить использованием 2-х лучевых приборов и специальных фоновых стандартов, по отношению к которым снимаются ИК-спектры. Для более точного исключения фонового поглощения применяют специальные приемы, самым простым из которых является так называемый метод базисных линий (рис. 11). В этом методе соединяют прямой линией ab начало и конец полосы поглощения (1) и при длине волны максимума поглощения определяют величину пропускания $T_1 = (BC)/(AC)$ и затем определяют оптическую плотность $A_1 = -\lg T_1$. Затем по стандартным образцам строят градуировочный график $A = f(c)$, с помощью которого и определяют неизвестное содержание интересующего компонента.

Возникает резонный вопрос, всегда ли необходимо пользоваться этим приемом? Как уже отмечалось, с небольшими погрешностями фоновое поглощение можно автоматически исключить применением 2-х лучевых спектрометров в сочетании с фоновыми стандартами. Если же ИК-спектры получают с помощью однолучевых спектрометров, то возможны следующие варианты [5].

Если анализируемый компонент имеет в спектре отдельную и достаточно большую полосу поглощения, например полосу 2 (рис. 11), а неизбежное поглощение фона в стандартных и исследуемых образцах одинаковое, то нет необходимости отдельно определять поглощение фона. В этом случае градуировочный график смещается вверх параллельно на величину оптической плотности фона A_ϕ и на точности определения это практически не сказывается.

Если при тех же условиях оптическая плотность анализируемого образца соизмерима с величиной плотности фона, то из-за возрастающих погрешностей измерения применение метода базисных линий желательнее.

При определении двух и более компонентов, в случае, когда их полосы поглощения в спектре накладываются, учет неизбежного поглощения фона обязателен. В этом случае для дифференцированного определения каждого из компонентов необходимо решать систему линейных уравнений на основе аддитивности оптических плотностей:

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot c_2 \cdot l + \dots \quad (26)$$

Согласно правилу аддитивности оптических плотностей, общая (суммарная) оптическая плотность системы равна сумме парциальных оптических плотностей компонентов. В правой части уравнения (25) сумма парциальных оптических плотностей компонентов, поэтому и экспериментально измеренная оптическая плотность системы A_{λ_1} (в левой части уравнения) должна быть точно такой же, т.е. без оптической плотности фона.

Метод инфракрасной спектроскопии применяется для исследования, проведения качественного и количественного анализа, главным образом, органических веществ и соединений.

В анализе неорганических веществ инфракрасная спектроскопия находит ограниченное применение, используется обычно как дополнительный метод при изучении комплексных соединений и пространственного расположения некоторых атомных групп.

Следует отметить, что определенный опыт позволяет из сравнения исследуемого инфракрасного спектра со спектрами известных соединений получить значительную информацию о строении молекулы. *Полная* интерпретация спектра сложной молекулы является очень трудной или неразрешимой задачей, и обычно довольствуются идентификацией самых сильных полос и возможностью отнести некоторые более слабые полосы к обертонам или комбинационным колебаниям. В последнее время получили существенное развитие т.н. «пост-хартри-фоковские» методы расчета электронного строения (методы квантовой химии) и компьютерные программы стали очень удобны в использовании. Поэтому стало возможно выполнять с высокой точностью расчет колебательных спектров многоатомной молекулы, полимера или кристалла, где наряду с частотами и интенсивностями получаются формы всех нормальных колебаний. Выполненные расчеты существенно облегчают полную интерпретацию экспериментальных колебательных спектров. Количественное определение органических веществ в ИК-области осуществляется точно так же, как количественное фотометрическое определение в УФ- и видимой областях спектра, используя основной закон светопоглощения и правило аддитивности оптических плотностей.

Более подробно об аппаратном оформлении в методе ИК-спектроскопии описано в [7].

2.3 Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественного состава анализируемых объектов по спектрам излучения атомов содержащихся в них элементов [14].

Атомы и ионы всех элементов могут находиться в нормальном (основном) и возбужденном состояниях. В нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0 и в этом состоянии не излучают. Под влиянием внешних воздействий (высокая температура, столкновение с быстролетающими частицами) атомы получают дополнительную энергию и переходят в возбужденное состояние, при этом происходит переход преимущественно валентных электронов с нормального энергетического уровня E_0 на более высокий E_1 .

По истечении очень короткого времени ($\approx 10^{-8}$ сек) каждый возбужденный атом самопроизвольно возвращается в нормальное состояние (или какое-либо устойчивое промежуточное), при этом избыточная энергия излучается в виде квантов света:

$$\Delta E = \sum_i (E_i - E_0) = \sum_i h\nu_i = \sum_i (hc) / \lambda_i, \quad (27)$$

где h - постоянная Планка;

ν_i - частота излучения;

c - скорость света;

λ_i - длина волны излучения.

Т.к. в излучении принимают участие много атомов с различными начальными энергиями, то энергия и длина волны излучаемых квантов тоже различная. Одним из наиболее замечательных свойств атомных спектров является их дискретность (т.е. линейчатая структура) и сугубо индивидуальный характер, что делает такие спектры опознавательным признаком атомов каждого элемента. Т.е., спектр каждого элемента характеризуется только ему свойственной комбинацией спектральных линий. На этом основан качественный анализ. Количественное определение элементов основано на измерении интенсивности излучения квантов, используя наиболее интенсивные, так называемые аналитические линии в спектрах элементов.

Как уже отмечалось, качественный спектральный анализ основан на специфичности спектров излучения элементов. Изучение спектров можно осуществлять визуально с помощью стилоскопов в видимой области ($4000 \div 7600 \text{ \AA}$), либо после фотографирования их на спектрографе.

В качественном спектральном анализе можно решать задачи 2-х типов:

1. установление наличия каких-то определенных элементов в пробе,
2. определение всех элементов, содержащихся в пробе неизвестного состава.

В первом случае отыскивают аналитические линии определяемых элементов в спектре пробы и идентифицируют их по индивидуальным спектрам предполагаемых элементов. При полном качественном анализе сначала строят дисперсионную кривую используемого спектрального прибора. Если анализ проводят только в видимой области спектра, то можно его проводить с помощью стилоскопа, в окуляре которого просматривают характерные аналитические линии индивидуальных элементов, содержащихся в пробах. По аналитическим линиям индивидуальных элементов строят дисперсионную кривую стилоскопа в координатах $n=f(\lambda)$, где n -число делений на барабане, связанном с поворотом диспергирующей призмы (при этом, необходимость построения дисперсионной кривой определяется типом стилоскопа), а λ – длина волны наблюдаемой при этом линии [14].

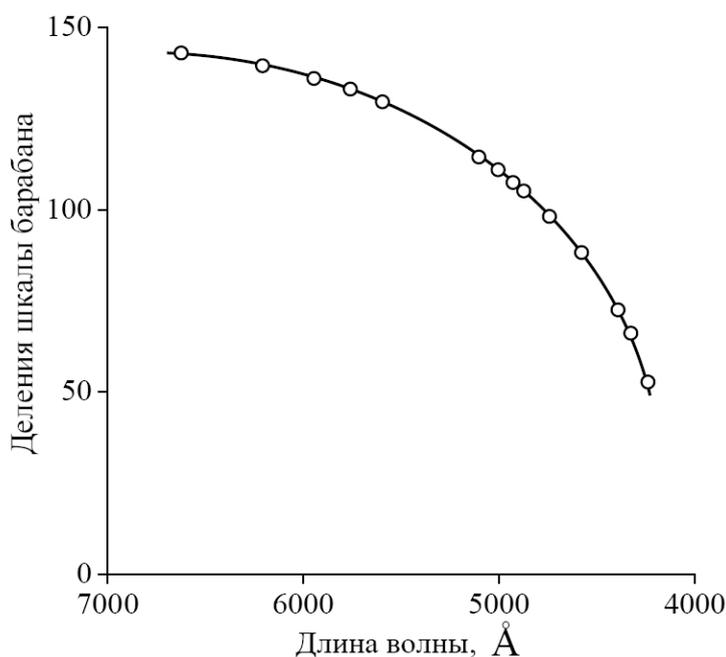


Рисунок 12. Дисперсионная кривая стилоскопа

Затем просматривают спектр пробы, отмечают значения на барабане при наблюдении аналитических линий и по дисперсионной кривой находят ориентировочные значения их длин волн. Находят в таблице спектральных линий наиболее интенсивные линии в этой области спектра и более точно проверяют наличие предполагаемых элементов по наблюдению тех же линий в спектре индивидуальных элементов.

Широкое распространение получил фотографический метод качественного анализа с помощью спектра железа. Сущность его сводится к следующему: сначала с помощью спектрографа фотографируют на фотопластинке в стык по длинам волн спектры анализируемой пробы и железа, затем по дисперсионной кривой спектрографа определяют ориентировочно длину волны искомой линии. Дисперсионную кривую спектрографа строят в координатах $l=f(\lambda)$, где l – это расстояние от реперной линии на фотопластинке до искомой. В качестве реперной линии можно использовать любую достаточно ин-

тенсивную, длинноволновую линию, условно принимаемую за нулевую, например линию меди 5218 \AA , λ – длина волны, \AA .

Измерив расстояние от реперной линии до искомой, по дисперсионной кривой ориентировочно определяют длину волны искомой линии и выбирают соответствующую этой длине волны карту-планшет со спектрами железа, на фоне которого даны аналитические линии других элементов. Для точного определения длины волны искомой линии и ее принадлежности соответствующему элементу совмещают проекцию спектра железа фотопластинки с тем же участком спектра железа на планшете. С помощью спектропроектора определяют, с аналитической линией какого элемента совместится искомая линия.

Полуколичественную оценку содержания определяемого элемента в пробе можно оценить, визуально сравнивая интенсивность аналитических линий в этой пробе и в стандарте, где содержание определяемого элемента точно известно.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность I спектральных линий элементов зависит от их концентрации C в анализируемой пробе.

Связь между этими величинами отражает эмпирическое уравнение Ломакина:

$$I = ac^b, \quad (28)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg a + b \lg c, \quad (29)$$

где a – некоторая постоянная, зависящая от многих факторов, в частности, от условий возбуждения и парообразования;

b – угловой коэффициент линейной зависимости $\lg I$ от $\lg c$, когда он не зависит от концентрации.

Поскольку на интенсивность спектральной линии оказывают влияние условия их происхождения, то количественные определения, основанные на абсолютном измерении интенсивности линий, как правило, недостаточно точны. Поэтому анализ проводят обычно по измерению относительной интенсивности линий по отношению к интенсивности линии сравнения элемента, являющегося основой данной пробы. Такие пары линий называют аналитическими или гомологическими парами линий.

В зависимости от способа регистрации методы количественного анализа различают на визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

Визуальные методы чаще всего применяются для экспрессного анализа при полуколичественных определениях.

Из фотографических методов широкое распространение получили методы 3-х эталонов и постоянного графика.

В методе 3-х эталонов на одну и ту же фотопластинку фотографируют спектр анализируемой пробы с неизвестным содержанием определяемого элемента и спектры 3-х эталонов с известным содержанием определяемого элемента. Спектры фотографируют попарно: спектр каждого эталона со спектром пробы. Затем на фотопластинке определяют почернение S спектральных линий определяемого элемента в спектрах пробы и эталонов. Почернение линии S зависит от интенсивности излучения линии и времени его действия t :

$$S = \gamma \lg It, \quad (30)$$

где γ – коэффициент контрастности фотопластинки, определяемый экспериментально из характеристической кривой фотопластинки как тангенс угла наклона линейного участка характеристической кривой.

Далее с помощью микрофотометра измеряют почернение линий определяемого элемента в спектрах пробы и эталонов и в каждой паре спектров измеряют и почернение линии сравнения.

Сначала пропускают свет через прозрачную часть фотопластинки и измеряют i_0 , а затем фотометрируют анализируемую линию и измеряют фототок i .

Определив почернение линии определяемого элемента $S_{ан}$ и линии сравнения $S_{ср}$ по их разности находят относительную интенсивность в виде ΔS анализируемой линии:

$$S_{ан} - S_{ср} = \Delta S = \gamma \lg I_{ан}t - \gamma \lg I_{ср}t = \gamma \lg \left(\frac{I_{ан}}{I_{ср}} \right) \quad (31)$$

В качестве линии сравнения используют спектральную линию элемента, являющуюся основой данной пробы.

По результатам фотометрирования линий в спектрах эталонов строят градуировочный график $\Delta S = f(lgc)$. По разности почернения линий определяемого элемента в спектре пробы и линии сравнения ΔS_x находят по графику неизвестное содержание определяемого элемента c_x .

2.4 Фотометрия пламени

Простейшим фотоэлектрическим методом является фотометрия пламени. Пламя является сравнительно мягким источником возбуждения и применяется для определения легковозбуждаемых элементов, главным образом щелочных и щелочноземельных металлов и некоторых других с потенциалом ионизации до 8 эВ.

Эмиссионная фотометрия пламени (ЭФП) – метод количественного элементного анализа, основанный на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого атомным паром определяемого элемента в пламени.

Это один из старейших методов количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания. Пробы на окрашивание пламени, введенные в аналитическую практику еще Бунзеном и Кирхгофом, впервые были использованы в спектрографии в 1879 году. Гюи, который, распыляя растворы, содержащие ионы металлов, сжатым воздухом, вводил аэрозоль в пламя светильного газа и фотографировал спектры. Прежде всего, ЭФП является незаменимым методом определения щелочных металлов – лития, натрия, калия, рубидия, которые, благодаря низким значениям энергии возбуждения, имеют в спектрах резонансные линии в видимой области спектра. Эти линии проявляют высокую интенсивность даже в таких низкотемпературных атомизаторах, как пламя метан-воздух и пропан-бутан-воздух. С хорошими метрологическими характеристиками в пламени ацетилен-воздух можно определять и щелочноземельные металлы – магний, кальций, стронций и барий.

Применение ЭФП для определения других элементов в настоящее время признается нецелесообразным из-за высоких пределов обнаружения и наличия спектральных и химических помех. В методе эмиссионной фотометрии пламени должна наблюдаться линейная зависимость между концентрацией определяемого элемента и интенсивностью светового потока (рисунок 13). Однако на практике часто линейность наблюдается только в определенном диапазоне концентраций. При низких концентрациях величина аналитического сигнала может оказаться ниже теоретического значения из-за процесса ионизации, особенно для элементов с низкими значениями энергии ионизации при использовании высокотемпературных видов пламени.

В области высоких концентраций отрицательные отклонения от линейности связаны с процессом самопоглощения: излучение, испускаемое атомами определяемого элемента в наиболее горячей, центральной, зоне пламени, поглощается атомами этого же элемента, которые находятся в периферической, «холодной», зоне пламени.

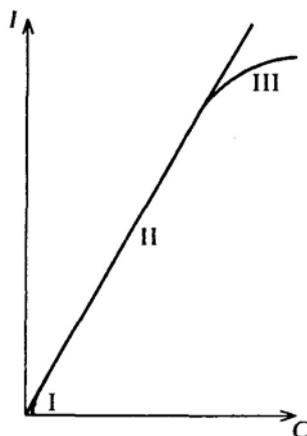


Рисунок 13. Зависимость интенсивности излучения атомной спектральной линии от концентрации элемента. I – зона влияния ионизации, II – зона прямой пропорциональности, III – зона влияния самопоглощения.

Все более широкое применение метода фотометрии пламени обусловлено тем, что он дает возможность определения ряда элементов в большом

числе образцов, проведения разнообразных научных исследований, а также периодического анализа сырья и конечных продуктов производства.

Раствор анализируемой пробы и стандартные растворы в виде аэрозоля поступают в пламя газовой горелки. Возникающее излучение (преимущественно наиболее интенсивное резонансное) вместе с излучением пламени проходит через светофильтр (или монохроматор), который пропускает к фотоэлементу только излучение определяемого элемента. По стандартным растворам с известным содержанием определяемого элемента строят градуировочный график зависимости фототока, пропорционального излучению, от концентрации. Затем фотометрируют анализируемый раствор и по величине фототока определяют в нем неизвестное содержание элемента.

Принципиальная схема работы пламенного фотометра показана на рисунке 14

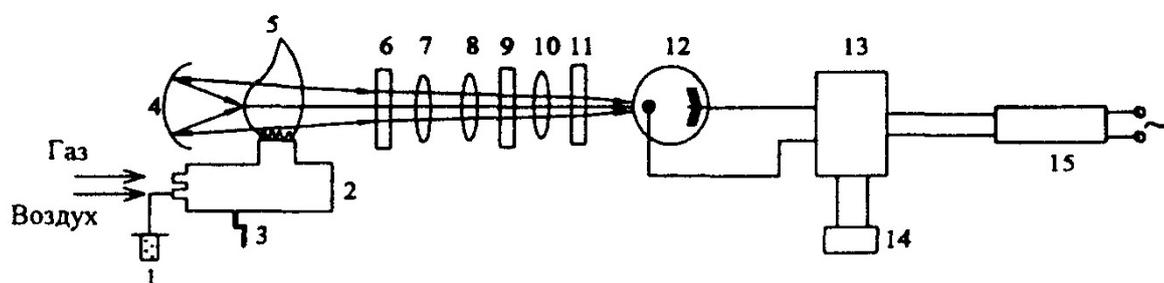


Рисунок 14. Принципиальная схема работы пламенного фотометра 1 – сосуд с анализируемым раствором; 2- распылитель; 3 – слив; 4 – рефлектор; 5 - горелка; 6 – диафрагма; 7,8 – конденсоры; 9 – интерференционный светофильтр; 10 – линза; 11 – защитное стекло; 12 – блок питания; 13 – фотоэлемент; 14 – усилитель; 15 – регистрирующее устройство.

Фотометрия пламени является одним из методов эмиссионного спектрального анализа, который обладает определенной избирательностью по отношению к легковозбуждаемым элементам 1 и 2 группы периодической системы. Недостатком метода является необходимость растворения пробы.

В заводских лабораториях промышленных предприятий, особенно металлургических, для экспрессного спектрального анализа используют многоканальные квантометры, которые позволяют фотоэлектрическим методом регистрации одновременно определять до 10 элементов в пробе.

2.5 Люминесцентные методы анализа

Люминесцентные методы анализа основаны на явлении люминесценции – свечении различных частиц, возбуждаемых каким-либо источником энергии. Такими частицами могут быть атомы, ионы, молекулы и более сложные образования, которые при обратном переходе из возбужденного состояния в нормальное, излучают энергию в виде квантов света.

Классифицируют люминесцентные методы чаще всего по способу возбуждения и в этой связи различают:

- радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией);

- рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновскими лучами);
- электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем);
- хемилюминесценцию (возбуждение при экзотермических химических реакциях);
- фотолюминесценцию (возбуждение ультрафиолетовым или видимым светом).

Более подробно о классификации люминесцентных методов анализа можно прочитать в специальной литературе, например [17].

В аналитической химии наиболее широкое применение получила фотолюминесценция молекул, которую обычно называют молекулярной флуоресценцией. Разновидностью фотолюминесценции является фосфоресценция, которая характеризуется значительно большим «временем жизни» молекулы в возбужденном состоянии после прекращения возбуждения (до 1 ÷ 3 мин).

Различие «времени жизни» возбужденных молекул при флуоресценции ($10^{-7} - 10^{-9}$ сек) и фосфоресценции ($10^{-4} - 100$ сек) объясняется различным механизмом перехода молекул из возбужденного состояния в основное.

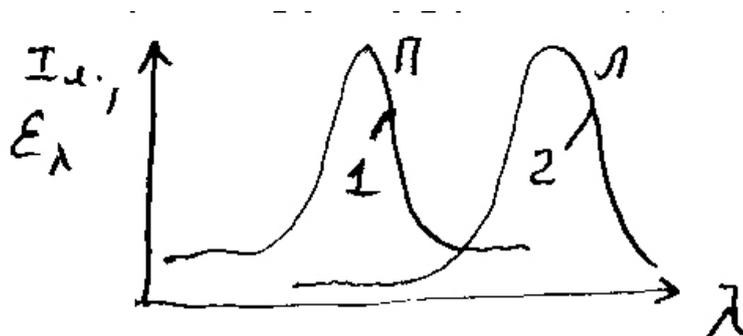


Рисунок 15. Взаимное расположение спектра поглощения и спектра люминесценции

В отличие от атомно-эмиссионных линейчатых спектров излучения спектры люминесценции имеют полосчатую структуру $I_{\lambda} = f(\lambda)$, с полушириной полос в спектрах люминесценции ~ 100 нм и могут, хотя и с меньшей надежностью, использоваться в качественном анализе. При этом максимумы излучения в спектре люминесценции (2) (см. рисунок 15) в подавляющем большинстве случаев сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с максимумами поглощения (1) возбуждающего света. Это правило было установлено Стоксом и Ломмелем. Объяснение этого явления очень простое: поскольку часть световой энергии при возбуждении теряется на безызлучательные процессы, то энергия возбуждения всегда больше энергии излучения, следовательно: $E_{\text{в}} > E_{\text{л}}$, а для световой энергии $h\nu_{\text{в}} > h\nu_{\text{л}}$ или $h/c \times \lambda_{\text{в}} > h/c \times \lambda_{\text{л}}$, откуда $\lambda_{\text{л}} > \lambda_{\text{в}}$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, ν – частота излучения.

Главная область применения молекулярного люминесцентного анализа – это чувствительные количественные определения ($10^{-8} \div 10^{-9}$ моль/л).

При количественных определениях измеряют интенсивность люминесценции (флуоресценции) $I_{\text{л}}$.

Эффективность преобразования поглощенной световой энергии при возбуждении $E_{\text{в}}$ в энергию флуоресцирующего излучения $E_{\text{л}}$ характеризуют энергетическим $\varphi_{\text{ЭН}}$ и квантовым выходом $\varphi_{\text{КВ}}$ люминесценции:

$$\varphi_{\text{ЭН}} = \frac{E_{\text{л}}}{E_{\text{в}}} \quad (32)$$

и

$$\varphi_{\text{КВ}} = \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{в}}} \quad (33)$$

где $N_{\text{л}}$ – число излучаемых квантов, а $N_{\text{в}}$ – число поглощенных при возбуждении квантов.

Квантовый выход люминесценции связан с энергетическим соотношением:

$$\varphi_{\text{ЭН}} = \frac{E_{\text{л}}}{E_{\text{в}}} = \frac{h\nu_{\text{л}}N_{\text{л}}}{h\nu_{\text{в}}N_{\text{в}}} = \left(\frac{h\nu_{\text{л}}}{h\nu_{\text{в}}} \right) \varphi_{\text{КВ}} = \varphi_{\text{КВ}} \frac{\nu_{\text{л}}}{\nu_{\text{в}}} \quad (34)$$

т.е. всегда энергетический выход люминесценции меньше квантового выхода люминесценции $\varphi_{\text{ЭН}} < \varphi_{\text{КВ}}$.

Интенсивность люминесценции $I_{\text{л}}$ определяется количеством поглощенной световой энергии $I_{\text{п}}$ и квантовым выходом $\varphi_{\text{КВ}}$:

$$I_{\text{л}} = I_{\text{п}} \cdot \varphi_{\text{КВ}} \quad (35)$$

Количество же поглощенной при возбуждении энергии определяется по разности интенсивности возбуждающегося света до его поглощения I_0 и прошедшего через поглощающий раствор I , который согласно основному закону светопоглощения:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon_{\lambda} cl} \quad (36)$$

где ε_{λ} - молярный коэффициент светопоглощения, л·моль·см⁻¹;

l – толщина поглощающего слоя, см;

c – молярная концентрация раствора возбуждаемого соединения, моль/л.

Следовательно:

$$I_{\text{л}} = I_{\text{п}} \varphi_{\text{КВ}} = \varphi_{\text{КВ}} (I_0 - I_0 10^{-\varepsilon_{\lambda} cl}) = \varphi_{\text{КВ}} I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda} cl}) \quad (37)$$

Если степенную функцию $10^{-\varepsilon_{\lambda} cl}$ разложить в ряд, то получим:
 $10^{-\varepsilon_{\lambda} cl} = 1 - 2,3\varepsilon_{\lambda} cl + (2,3\varepsilon_{\lambda} cl)^2/2! - \dots$

и учесть, что в области малых концентраций, как правило, $\varepsilon_\lambda c l \leq 10^{-2}$, то 3-ий член ряда несоизмеримо мал и, начиная с него, остальными слагаемыми можно пренебречь. Тогда:

$$I_L = I_0 \cdot \varphi_{KB} \cdot \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l = k \cdot c \quad (38)$$

Если в это выражение ввести коэффициент g , так называемый приборный фактор, показывающий, какая часть излучения достигает регистрации, то в окончательном виде получим:

$$I_L = I_0 \cdot \varphi_{KB} \cdot \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \cdot g = k \cdot c \quad (39)$$

Эта линейная зависимость интенсивности люминесценции I_L от концентрации c лежит в основе количественных определений люминесцентным методом [17]. В люминесценции, как и в других физико-химических методах, при количественных определениях используют метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок.

В аналитической практике чаще всего применяют прямые люминесцентные методы, когда анализируемые компоненты определяют по собственной люминесценции, либо с помощью химических реакций переводят их в различные комплексные соединения и затем после возбуждения (активации) измеряют интенсивность люминесценции.

В косвенных методах используют вспомогательные люминесцирующие соединения и по гашению люминесценции этих веществ определяемыми компонентами находят концентрацию и массовое содержание последних.

При этом, когда определяют катионы металлов, в качестве вспомогательных люминесцирующих соединений обычно используют различные люминесцирующие хелатные комплексы с интенсивностью I_0 . Концентрацию элемента-гасителя находят по градуировочным графикам, построенным в координатах $I_L=f(C)$ или $I_0/I_L=f(C)$.

Применяется также люминесцентное титрование, когда определяемый компонент титруют стандартным раствором люминесцентного реагента точно известной концентрации и по излому на кривой титрования, построенной в координатах $I_L=f(V_R)$, находят эквивалентный объем титранта. Определив эквивалентный объем титранта, находят и неизвестное содержание определяемого компонента.

Кривые люминесцентного титрования могут иметь и другие формы, но при этом обязательно хотя бы один из компонентов (или оба) реакции титрования должен обладать люминесценцией.

Если ни один из компонентов применяемой реакции титрования не обладает люминесценцией, то титрование проводят в присутствии люминесцирующего индикатора, который взаимодействует либо с определяемым веществом A , либо с титрантом B :



Люминесцентные методы отличаются высокой чувствительностью до $10^{-8}\%$ (10^{-3} мкг/мл). Теоретическая чувствительность, вытекающая из уравнения (38), определяется минимальной определяемой концентрацией:

$$c_{L \min} = \frac{I_{L \min}}{\varphi_{кв} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot I_0 \cdot l \cdot g} \quad (40)$$

где $I_{L \min}$ – минимальное значение интенсивности люминесценции, которое может быть зарегистрировано используемым прибором.

Как видно из уравнения (39) для повышения чувствительности желательно использовать более интенсивные источники возбуждения (I_0) и в той области спектра, где этот свет максимально поглощается (ε_{λ} – принимает максимальное значение) и стремиться обеспечить максимальный абсолютный квантовый выход люминесценции ($\varphi_{кв}$). В идеальных условиях для наиболее чувствительных детекторов предельно достижимая минимальная концентрация может составлять порядка 10^{-12} моль/л [17]. Однако из-за фона этот предел значительно повышается. Поэтому увеличение I_0 , g , l оправдывается только до тех пор, пока это не приводит к пропорциональному увеличению фона.

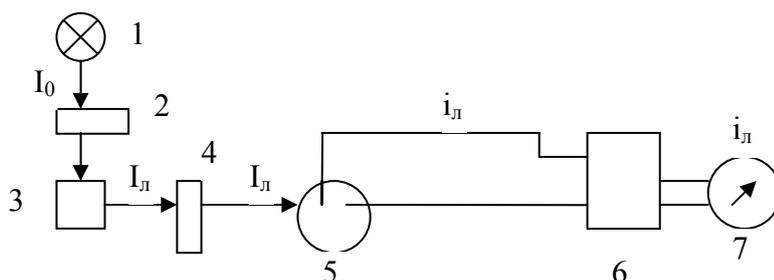


Рисунок 16. Принципиальная схема люминесцентного определения.

Принципиальная схема для люминесцентного определения веществ показана на рисунке 16. Излучение от источника возбуждения (1) пропускается через светофильтр (2) к кювете с анализируемым раствором (3). Возникающее люминесцирующее излучение проходит через светофильтр (4) и попадает на фотоэлемент или ФЭУ (5), затем возникающий фототок усиливается электронным усилителем (6) и регистрируется измерительным прибором (7). Назначение светофильтров такое же, как и в фотометрических методах: первый светофильтр (2) выделяет такой интервал длин волн света, который максимально поглощается возбуждающимися молекулами, а второй (4) – выделяет наиболее интенсивный интервал длин волн люминесцирующего излучения. Оба светофильтра обеспечивают наибольшую чувствительность определения.

Как и большинство высокочувствительных методов, люминесцентные методы очень чувствительны ко всякого рода помехам, требуют тщательной чистоты реактивов и используемой посуды, т.к. различного рода примеси, взаимодействуя с люминесцирующим комплексом или исходными компо-

нентами применяемой химической реакции, могут значительно уменьшать интенсивность люминесценции и нарушать линейную зависимость интенсивности люминесценции от концентрации. Кроме того, нужно иметь в виду, что люминесцентные методы имеют верхний предел определяемых концентраций ($\approx 10^{-4}$ моль/л), обусловленный концентрационным тушением люминесценции. При концентрациях больше 10^{-4} моль/л увеличивается доля безызлучательных процессов после возбуждения и линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации нарушается, а за так называемой пороговой концентрацией даже может принимать обратный характер.

2.5 Примеры решения расчетных задач

Пример 1. Чему равна оптическая плотность (A) раствора, светопропускание (T) которого составляет 20%?

Решение:

$$A = \lg(I_0/I), \text{ а } T = I/I_0, \text{ следовательно, } A = -\lg T = -\lg 0,2 = 0,7.$$

Пример 2. Оптическая плотность анализируемого раствора составляет $A_x = 0,9$ при измерении в кювете с толщиной слоя $l_x = 5$ см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого вещества, имеет оптическую плотность $A_{cm} = 0,6$ при измерении в кювете с толщиной слоя $l_{cm} = 3$ см?

Решение:

На основании основного закона светопоглощения ($A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$) для сравниваемых растворов можно записать:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot c_x \cdot l_x \text{ и } A_{cm} = \varepsilon_\lambda \cdot c_{cm} \cdot l_{cm}.$$

или:

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{c_x \cdot l_x}{c_{cm} \cdot l_{cm}},$$

откуда:

$$c_x = c_{cm} \cdot \frac{A_x \cdot l_{cm}}{A_{cm} \cdot l_x} = 5 \cdot \frac{0,9 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 4,5 \text{ (мкг/мл)}.$$

Пример 3. Какую концентрацию c_x' должен иметь разбавленный окрашенный раствор, чтобы оптическая плотность A_x исходного раствора с концентрацией c_x уменьшилась с $A_x = 2,0$ до $A_x' = 0,8$ при измерении оптической плотности при тех же условиях?

Решение:

Из уравнения основного закона светопоглощения ($A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$) следует:

$$\frac{A_x}{A'_x} = \frac{c_x}{c'_x} = \frac{2,0}{0,8} \quad \text{или} \quad c'_x = c_x \cdot \frac{0,8}{2,0} = 0,4 \cdot c_x$$

т.е. концентрацию исходного раствора необходимо уменьшить (разбавить) в 2,5 раза.

Пример 4. Найти минимальную определяемую концентрацию фотометрическим методом, если известно, что в кювете с толщиной слоя $l = 2$ см наименьшая измеряемая оптическая плотность $A_{\text{мин.}} = 0,001$, молярный коэффициент поглощения фотометрируемого соединения $\varepsilon_{\lambda} = 5 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Решение:

Согласно основному закону светопоглощения $A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$, следовательно:

$$c_{\text{мин.}} = \frac{A_{\text{мин.}}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot l} = \frac{0,001}{5 \cdot 10^4 \cdot 2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}$$

Чтобы молярную концентрацию перевести в массовую (мкг/мл), нужно полученное значение умножить на $\mu \cdot M \cdot 10^3$,

где M – молярная масса определяемого элемента; μ – число атомов определяемого элемента в составе молекулы (иона) светопоглощающего соединения.

Пример 5. Рассчитать кажущийся молярный коэффициент поглощения ε_{λ} окрашенного соединения железа (III) состава FeR , если известно, что оптическая плотность окрашенного раствора в кювете с толщиной слоя $l = 5$ см. равна $A = 0,75$. Содержание растворенного железа составляет 0,05 мг в объеме $V = 50$ мл.

Решение:

Из выражения основного закона светопоглощения следует, что

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A}{c_{FeR} \cdot l},$$

но концентрация c_{FeR} должна быть выражена в единицах моль·л⁻¹.

Учитывая состав светопоглощающего соединения FeR (1:1), выражаем

$$c_{FeR} = c_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe} \cdot V} = \frac{0,05}{55,85 \cdot 50} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}$$

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{0,75}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5} = 8,38 \cdot 10^3 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}.$$

Пример 6. Найти оптимальную толщину поглощающего слоя $l_{\text{опт}}$ (внутреннюю длину кюветы) для фотометрирования окрашенного раствора соединения железа состава FeR (1:1) с молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon_{\lambda} = 4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при концентрации железа 6 мкг/мл.

Решение:

Учитывая, что $A_{\text{опт.}} = 0,43$, из выражения основного закона светопоглощения следует, что

$$l_{\text{опт.}} = \frac{A_{\text{опт.}}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot c_{FeR}},$$

Но концентрацию c_{FeR} необходимо перевести из массовой (мкг/мл) в молярную:

$$c_{FeR} (\text{моль} / \text{л}) = c_{Fe} (\text{моль} / \text{л}) = \frac{c (\text{мкг} / \text{мл})}{M_{Fe} \cdot 10^3} = \frac{6}{55,85 \cdot 10^3} = 1,075 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / \text{л}$$

Затем находим:

$$l_{\text{опт.}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot 1,075 \cdot 10^{-4}} = 1 \text{ (см)}$$

Пример 7. Оптическая плотность окрашенного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя $l_1 = 2\text{ см}$, и $l_2 = 5\text{ см}$, составила, соответственно $A_1 = 0,2$ и $A_2 = 0,8$. Каким способом (методом) можно определять концентрацию растворов в этом диапазоне концентраций?

Решение:

Отношение A/l в анализируемом диапазоне концентраций не сохраняется постоянным ($A_1/l_1 = 0,2/2 = 0,1$; а $A_2/l_2 = 0,8/5 = 0,16$), что свидетельствует о нарушении основного закона светопоглощения. Поэтому определение неизвестной концентрации в этом случае возможно только с помощью градуировочного графика $A = f(c)$.

Пример 8. 30 мл раствора соли никеля фотометрически титруют $1 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ раствором реагента R , образующим с ионами никеля комплекс состава NiR_2 . Эквивалентный объем реагента-титранта R составил 5 мл. Вычислить массовое содержание никеля в титруемом растворе.

Решение:

Затраченное на фотометрическое титрование количество реагента равно:

$$n_R = c_R \cdot V_R = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ (ммоль)}$$

Учитывая состав образующегося светопоглощающего комплекса, находим количество и массовое содержание никеля:

$$n_{Ni} = 0,5 \cdot n_R = 0,5 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ (ммоль)}$$

$$m_{Ni} = n_{Ni} \cdot M_{Ni} = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 58,69 = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ (мг)}.$$

Пример 9. Раствор, содержащий светопоглощающие комплексы CuR и NiR фотометрируют при 2-х длинах волн λ_1 и λ_2 . Оптические плотности раствора при этих длинах волн в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см равны, соответственно, $A_{\lambda_1} = 0,30$ и $A_{\lambda_2} = 0,45$. Молярные коэффициенты поглощения комплексов равны: $\varepsilon_{\lambda_1(\text{CuR})} = 2 \cdot 10^4$ л/моль·см; $\varepsilon_{\lambda_2(\text{CuR})} = 5 \cdot 10^3$ л/моль·см; $\varepsilon_{\lambda_1(\text{NiR})} = 5 \cdot 10^3$ л/моль·см; $\varepsilon_{\lambda_2(\text{NiR})} = 2 \cdot 10^4$ л/моль·см.

Рассчитать концентрации меди и никеля в фотометрируемом растворе.

Решение:

По правилу аддитивности парциальных оптических плотностей для указанных длин волн составляем систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\text{CuR}(\lambda_1)} \cdot c_{\text{CuR}} \cdot l + \varepsilon_{\text{NiR}(\lambda_1)} \cdot c_{\text{NiR}} \cdot l \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\text{CuR}(\lambda_2)} \cdot c_{\text{CuR}} \cdot l + \varepsilon_{\text{NiR}(\lambda_2)} \cdot c_{\text{NiR}} \cdot l \end{cases}$$

После подстановки указанных значений ε_{λ} , A_{λ} и l система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} 0,30 = 2 \cdot 10^4 \cdot c_{\text{Cu}} + 5 \cdot 10^3 \cdot c_{\text{Ni}} \\ 0,45 = 5 \cdot 10^3 \cdot c_{\text{Cu}} + 2 \cdot 10^4 \cdot c_{\text{Ni}} \end{cases}$$

Решая эту систему линейных уравнений относительно неизвестных c_{Cu} и c_{Ni} с помощью определителей или выражением одной неизвестной величины через другую, находим значения:

$$c_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{Ni}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Пример 10. Найти в общем виде концентрацию фотометрического реагента, необходимую для связывания определяемого иона M в окрашенный комплекс MR на 99%. Общая аналитическая концентрация иона (компонента) M равна c (моль/л).

Решение:

Из выражения условной константы устойчивости β_{MR} комплекса MR находим условия, при которых равновесная концентрация $[MR]$ составит $0,99c$, а $[M] - 0,01c$:

$$\beta'_{MR} = \frac{[MR]}{[M] \cdot [R]}, \quad \text{или} \quad [R] = \frac{[MR]}{\beta'_{MR} \cdot [M]} = \frac{0,99c}{\beta'_{MR} \cdot 0,01c} = \frac{99}{\beta'_{MR}}$$

Общая аналитическая концентрация фотометрического реагента c_R будет равна сумме концентраций: равновесной и затраченной на реакцию с определяемым ионом M при образовании комплекса MR :

$$c_R = c + \frac{99}{\beta_{MR}} \quad (\text{моль/л}).$$

Пример 11. Измерения оптической плотности раствора в кюветах с толщиной слоя (l) 2 см и 3 см составили, соответственно, 0,2 и 0,3. Какой вывод из этих данных можно сделать относительно соблюдения основного закона светопоглощения?

Решение:

Основной закон светопоглощения выражается уравнением $A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$. Если этот закон соблюдается, то при разных значениях толщины слоя кювет отношение $\frac{A}{l} = \varepsilon_\lambda \cdot c$ для одного и того же раствора сохраняется неизменным. При заданных условиях $\frac{A}{l} = \frac{0,2}{2} = \frac{0,3}{3} = 0,1$.

Следовательно, основной закон светопоглощения выполняется.

Пример 12. Оптическая плотность раствора (A), измеренная в кюветах с толщиной слоя (l) 1 см и 3 см, составила, соответственно, 0,2 и 0,6. Каким методом (способом) целесообразно определять концентрацию растворов в этом диапазоне концентраций?

Решение:

Постоянство отношения $\frac{A}{l} = \frac{0,2}{1} = \frac{0,6}{3} = 0,2$ в указанном диапазоне концентраций фотометрируемых растворов показывает, что основной закон светопоглощения соблюдается. Следовательно, концентрацию фотометрируемых растворов можно определять любым методом (способом).

Пример 13. При фотометрическом определении массы меди были получены такие параллельные значения ее массы (в мг) m_i : 0,50; 0,48; 0,50; 0,47 и 0,52. Рассчитать по

этим данным среднее арифметическое значение и доверительный интервал массы меди при доверительной вероятности $P = 0,95$. Коэффициент нормированных отклонений для 5 параллельных определений $t_{p,f} = 2,78$.

Решение: Среднее арифметическое значение массы меди равно сумме всех параллельных определений, поделенной на число определений ($n = 5$):

$$\bar{m}_{Cu} = \frac{\sum_1^5 m_i}{5} = 0,49 \text{ (мг)}$$

По формулам математической статистики находим сначала стандартное отклонение $s_{m(Cu)}$ заданных параллельных результатов

$$s_{m(Cu)} = \sqrt{\frac{\sum_1^5 (\bar{m}_{Cu} - m_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{16 \cdot 10^{-4}}{4}} = 0,02 \text{ (мг)},$$

а затем и доверительный интервал:

$$m_{Cu} = \bar{m}_{Cu} \pm \frac{s_{m(Cu)} \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}} = 0,49 \pm \frac{0,02 \cdot 2,78}{\sqrt{5}} = 0,49 \pm 0,025 \text{ (мг)}$$

Следует обратить внимание на правила округления полученного результата, при использовании которых, ответ корректно записать в следующем виде:

$$m_{Cu} = 0,49 \pm 0,02 \text{ (мг)}.$$

Пример 14. Оптическая плотность A_x анализируемого раствора, измеренная в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 2$ см, равна 0,5. Оптическая плотность того же анализируемого раствора, приготовленного в том же объеме, но с добавкой определяемого компонента, составила 0,75. Концентрация добавки в растворе равна 0,2 мг/мл. Чему равна концентрация анализируемого раствора c_x ?

Решение:

Концентрацию анализируемого раствора вычисляют, применяя расчетную формулу для метода добавок:

$$c_x = c_{доб.} \cdot \frac{A_x}{A_{x+доб.} - A_x} = 0,2 \cdot \frac{0,5}{0,75 - 0,5} = 0,4 \text{ (мг/мл)}.$$

Пример 15. При определении неизвестной концентрации вещества люминесцентным методом на верхнем участке градуировочного графика для 2-х анализируемых растворов были получены значения 3 мкг/мл и 5 мкг/мл, соответственно. При небольшом разбавлении анализируемых растворов интенсивность люминесценции первого раствора

(3мкг/мл) несколько уменьшилась, а второго – наоборот, увеличилась. Правильно ли были определены концентрации анализируемых растворов?

Решение:

При прямом люминесцентном определении используется линейная зависимость интенсивности (I) люминесценции от концентрации (c) люминесцирующего вещества:

$$I = k \cdot c.$$

Изменение интенсивности люминесценции первого раствора (3мкг/мл) четко следует установленной линейной зависимости. Следовательно, найденная концентрация сомнений не вызывает. Увеличение же интенсивности второго раствора (5мкг/мл) показывает, что уменьшилось концентрационное тушение люминесценции, так как первоначально найденная концентрация (5мкг/мл) находится за пределами линейной зависимости (за пороговой концентрацией) и, следовательно, не соответствует действительности.

Пример 16. При косвенном определении вещества по тушению люминесценции вспомогательного соединения его интенсивность уменьшилась в 5 раз по сравнению с первоначальной при концентрации определяемого вещества 0,05 мкг/мл. Найти неизвестную концентрацию этого вещества в исследуемом растворе, если интенсивность люминесценции при тех же условиях уменьшилась в 3 раза.

Решение:

При косвенном люминесцентном определении используется линейная зависимость:

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

где I_0 – первоначальная интенсивность люминесценции вспомогательного люминесцирующего вещества;

I – интенсивность люминесценции вспомогательного вещества в присутствии определяемого вещества - тушителя при концентрации c ;

k – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения линейной зависимости при заданных условиях получаем:

$$k = \frac{I_0}{I \cdot c} = \frac{I_0}{0,2 \cdot I_0 \cdot 0,05} = 100$$

При $I_x = \frac{1}{3} I_0$, находим:

$$c_x = \frac{I_0}{I_x \cdot k} = \frac{3}{100} = 0,03 \text{ (мкг/мл)}.$$

Пример 17. Наименьшее значение интенсивности люминесценции ($I_{l(min.)}$), регистрируемое прибором, с учетом квантового выхода составляет 0,02% от интенсивности (I_0) возбуждающего света. Определить минимальную концентрацию ($c_{min.}$) люминесцирующего вещества при измерении в кювете с толщиной слоя $l = 2$ см. Молярный коэффициент (показатель) поглощения ε_λ равен $4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Решение:

Интенсивность люминесценции определяется уравнением:

$$I_l = 2,3 \cdot I_0 \cdot \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

Отсюда следует, что:

$$c_{min.} = \frac{I_{l(min.)}}{2,3 \cdot I_0 \cdot \varepsilon_\lambda \cdot l}$$

При заданных условиях, выразив $I_{l(min.)}$ через I_0 , как $I_{l(min.)} = \frac{0,02 \cdot I_0}{100}$, получим:

$$c_{min.} = \frac{0,02 \cdot I_0}{100 \cdot 2,3 \cdot I_0 \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 2} = \frac{0,02}{100 \cdot 2,3 \cdot 4 \cdot 10^4 \cdot 2} = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

2.6 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Спектроскопические методы анализа».

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

1. Источники возбуждения, применяемые в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Их характеристика.
2. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в атомно-абсорбционном анализе.
3. Теоретическая основа атомно-эмиссионного спектрального анализа.
4. Источники резонансного излучения, используемые в атомно-абсорбционном анализе.
5. Методы определения концентрации в атомно-абсорбционном анализе.
6. Выполнение качественного анализа на стилоскопе.
7. Способы атомизации элементов в атомно-абсорбционном анализе и их краткая характеристика.
8. Построение дисперсионных кривых стилоскопа и спектрографа и их назначение.
9. Атомно-абсорбционный анализ. Сущность метода.

10. Выполнение качественного анализа по спектру железа на спектрографе.
11. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени.
12. Определение почернения спектральной линии на фотопластинке с помощью микрофотометра.
13. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционной фотометрии пламени.
14. Определение фактора (коэффициента) контрастности фотопластинки.
15. Понятие о гомологической (аналитической) паре спектральных линий. Характеристика этих линий.
16. Выполнение качественного анализа по спектрам сравнения элементов на спектрографе.
17. Определение содержания элементов в пробе методом эмиссионной фотометрии пламени. Преимущества и недостатки этого варианта спектрального анализа.
18. Чем характеризуют количественно интенсивность спектральных линий?
19. Количественное определение элементов методом 3-х эталонов на спектрографе.
20. Количественное определение элементов методом твердого (постоянного) графика на спектрографе.
21. Принципиальная схема измерения интенсивности спектральных линий с помощью микрофотометра.
22. Полуколичественная оценка содержания элементов с помощью стилоскопа и спектрографа.
23. Основные приборы, применяемые в атомно-эмиссионном анализе и их назначение.
24. Какие приемники (детекторы) используют при регистрации излучения?
25. Объясните, почему в атомно-эмиссионном спектральном анализе интенсивность аналитической линии измеряют, как правило, относительно некоторой линии сравнения?
26. Фактор (коэффициент) контрастности фотопластинки, его назначение и экспериментальное определение.
27. Качественная идентификация отдельных (предполагаемых) элементов с помощью стилоскопа без использования его дисперсионной кривой.

**Фотометрические методы анализа и
инфракрасная спектроскопия**

28. Назначение и правила выбора светофильтров в фотометрических методах анализа.

29. Возможности использования инфракрасной спектроскопии для идентификации неорганических соединений.
30. Прямые и косвенные фотометрические методы. Привести примеры в общем виде.
31. Краткая характеристика инфракрасных спектров поглощения. Их отличие от электронных спектров поглощения.
32. Применение органических растворителей в фотометрическом анализе, их назначение.
33. Источники инфракрасного излучения.
34. Характеристики чувствительности фотометрических методов.
35. Приемники инфракрасного излучения.
36. Основной закон светопоглощения и его применение в фотометрическом анализе.
37. Спектрометрические методы определения концентрации органических веществ в инфракрасной области.
38. Определение концентрации веществ методом сравнения, его назначение, предъявляемые требования.
39. Качественная идентификация органических веществ по инфракрасным спектрам поглощения.
40. Определение концентрации веществ методом добавок. Сущность метода и его назначение. Аналитический и графический варианты.
41. Сущность и назначение метода (способа) базисных линий в количественной инфракрасной спектроскопии.
42. Определение концентрации веществ дифференциальным методом. Сущность метода, назначение. Возможные варианты.
43. Материалы, используемые в инфракрасных спектрометрах (оптика, кюветы).
44. Экстракционно-фотометрический метод определения концентрации веществ. Основные количественные характеристики экстракции и их назначение.
45. Виды колебаний в инфракрасной области и их характеристика.
46. Фотометрическое титрование. Сущность метода, назначение. Кривые титрования.
47. Качественная идентификация предполагаемых светопоглощающих соединений.
48. В каком случае при количественном определении в инфракрасной спектрометрии применение метода базисных линий не обязательно?
49. Основные фотометрические характеристики, их взаимосвязь.
50. Чем характеризуется контрастность фотометрических реакций и реагентов? Понятие о достаточной контрастности.
51. В каком случае при количественном определении в инфракрасной спектрометрии применение базисных линий обязательно?

52. Одновременное фотоколориметрическое определение 2-х компонентов при их совместном присутствии. Спектры поглощения перекрываются частично.
53. Понятие о характеристических частотах в инфракрасных спектрах поглощения.
54. Одновременное спектрофотометрическое определение 2-х компонентов при их совместном присутствии. Спектры перекрываются полностью.
55. Критерии определения положения заместителей атомов водорода в бензольном кольце по инфракрасным спектрам.
56. В каком интервале длин волн проводят анализ по инфракрасным спектрам?
57. Принципиальная схема измерения оптической плотности раствора.
58. Почему в инфракрасных спектрах поглощения реализуются только колебательные и вращательные движения групп атомов?
59. Причины отклонений от основного закона светопоглощения.
60. Почему при анализе по инфракрасным спектрам обычно не используют водные растворы?
61. Правило аддитивности оптических плотностей и его практическое использование.
62. Экспериментальное подтверждение соблюдения основного закона светопоглощения.
63. Какие существуют принципиальные возможности фотометрического определения анионов?
64. Требования, предъявляемые к фотометрическим реагентам, при их выборе для проведения анализа.
65. Способы устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов без их отделения.
66. Спектры поглощения фотометрируемого соединения MR и добавленного в избытке фотометрического реагента R перекрываются. Объясните, при какой эффективной длине волны света необходимо проводить фотометрическое определение.
67. С какой целью измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с различной толщиной поглощающего слоя?
68. Чем отличается фотоколориметрия от спектрофотометрии?
69. При какой кислотности раствора целесообразно проводить фотометрические реакции ионов металлов с анионами сильных кислот? Ответ аргументировать.
70. От каких факторов зависит молярный коэффициент поглощения света?

Люминесцентные методы анализа

71. Сущность явления люминесценции, виды люминесценции. Краткая характеристика.
72. Прямые люминесцентные методы анализа. Сущность методов.

73. Косвенные методы люминесцентного определения веществ.
74. Минимальная определяемая концентрация прямого люминесцентного метода и влияние на нее различных факторов.
75. Квантовый и энергетический выход люминесценции, их взаимосвязь.
76. Правило Стокса-Ломмеля.
77. Закон Вавилова.
78. Возможности использования люминесценции для качественной идентификации веществ.
79. Люминесцентное определение концентрации веществ методом сравнения. Ограничения метода.
80. Что представляет собой резонансная люминесценция? Чем обусловлено антистоксово свечение?
81. Чувствительность люминесцентных методов анализа и факторы ее определяющие.
82. Назначение и достоинство люминесцентных методов. Какие у них недостатки?
83. Спектр люминесценции. Общая характеристика.
84. Люминесцентное титрование. Основные типы кривых титрования.
85. Количественная основа прямых люминесцентных методов анализа. Вывод уравнения линейной зависимости: $I_{\text{люм}} = k \cdot c$.
86. Тушение люминесценции. Виды тушения.

3. Электрохимические методы анализа

В основе электроаналитической химии лежат измерения различных параметров электрохимической ячейки, представляющей собой систему из двух или более электродов, погруженных в раствор электролита. Классификацию методов электроаналитической химии можно провести, исходя из того, измерение какого параметра используется для проведения анализа [5].

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. Измеряемый параметр – ЭДС гальванической ячейки состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Для количественного анализа используется зависимость потенциала индикаторного электрода от активности потенциалопределяющих ионов в анализируемом растворе. Методы потенциометрии, в свою очередь, можно подразделить на прямые методы и методы *потенциометрического* титрования, т.е. потенциометрического определения конечной точки титрования (КТТ).

2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. Измеряемый параметр – предельный диффузионный ток, протекающий в электролитической ячейке, составленной из поляризуемого индикаторного и поляризующего вспомогательного электродов. Для количественного анализа используется зависимость величины тока от концентрации депольяризатора в исследуемом растворе, а в основе ка-

чественного анализа лежит величина потенциала полуволны, определяемая природой деполяризатора. К данной группе методов относят методы *полярографии* и *амперометрии*. Они используются как для прямых определений, так и для индикации конечной точки титрования.

3. **КУЛОНОМЕТРИЯ**. Измеряемый параметр – количество электричества, протекающее через электролитическую ячейку. Количество определяемого вещества, выделившееся на рабочем электроде в результате электролиза, рассчитывается по закону Фарадея. Прямые кулонометрические определения выполняются, как правило, при контролируемом потенциале рабочего электрода. При контролируемом токе ячейки чаще проводится *кулонометрическое* титрование с использованием различных методов индикации КТТ. К кулонометрическим принято также относить методы *электровесового анализа*, в ходе которых измеряется масса вещества, выделенного электролизом на рабочем электроде.

4. **КОНДУКТОМЕТРИЯ**. Измеряемый параметр – электропроводимость (или удельное электрическое сопротивление) раствора в электролитической ячейке, измеряемое при пропускании через нее переменного тока, как правило, средней частоты. Прямое кондуктометрическое определение, основанное на зависимости электропроводимости раствора от концентрации в нем электролитов, имеет ограниченное применение вследствие низкой селективности метода. Более широкое распространение получили методики кондуктометрической индикации КТТ.

Все вышеперечисленные методы используются для анализа состава раствора, помещаемого с этой целью в электрохимическую ячейку. И хотя в задачи данного курса не входит детальное рассмотрение, следует несколько слов сказать о группе методов используемых для анализа твердых материалов. В этом случае из анализируемого материала изготавливаются электроды электрохимической ячейки. *Хронопотенциометрические* методы – контролируемый параметр переходное время – и тензометрические методы – контролируемый параметр импеданс двойного электрического слоя – позволяют анализировать фазовый состав поверхности электрода.

3.1 Потенциометрические методы анализа

Потенциометрические методы анализа основаны на зависимости потенциала индикаторного электрода от активности потенциалопределяющих ионов в растворе.

Рассмотрим различные типы электродов, применяемых в потенциометрии, и соответствующие им уравнения потенциалов [11].

3.1.1 Электроды, используемые в потенциометрии

Электроды 1-го рода. При погружении металлической пластины в раствор содержащий ионы данного металла устанавливается динамическое рав-

новесие между ионами металла в кристаллической решетке и в растворе, при этом на границе металл – раствор образуется двойной ионный слой и устанавливается равновесный потенциал – φ_p , величина которого зависит от природы металла и активности его ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_M^n \quad (41)$$

где φ^0 - стандартный потенциал электрода, В.

Таким образом, электрод этого типа обратим относительно собственных ионов, находящихся в растворе. Или, другими словами, потенциалопределяющими ионами для электрода 1-го рода являются его собственные ионы в растворе. Схематически электрод первого рода представляется в виде:



где одинарной вертикальной чертой обозначена граница раздела фаз металл/раствор.

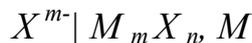
Электродом 1-го рода может быть и металлоид Me в растворе, содержащем ионы Me^{n-} , ($Me^{n-} | Me$) потенциал металлоидного электрода описывается уравнением:

$$\varphi_p = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_M^{n-} \quad (42)$$

К данному типу относятся также газовые электроды, и среди них очень важный при рассмотрении шкалы потенциалов водородный электрод.

По международному соглашению потенциал нормального водородного электрода (НВЭ), т. е. электрода с активностью ионов водорода $a_{H^+} = 1$ и давлением водорода $p_{H_2} = 1$ атм. принят равным нулю при любой температуре.

Электроды 2-го рода. К этому типу относят металлические электроды, покрытые малорастворимым соединением данного металла и находящиеся в равновесии с раствором, содержащим анион малорастворимого соединения. Схематически этот электрод представляется:



Уравнение потенциала электрода имеет вид:

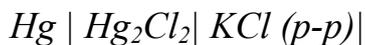
$$\varphi_p = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_X^{m-} \quad (43)$$

Электроды 2-го рода обратимы относительно аниона малорастворимого соединения. Однако, поскольку концентрация в растворе ионов X^{m-} связана через произведение растворимости с концентрацией ионов M^{n+} в растворе, потенциал электродов второго рода обратим и относительно катионов

металла электрода. Примерами электрода второго рода могут служить *хлор-серебряный* электрод:



и *каломелевый* электрод:



Последние два электрода играют важную роль в потенциометрии, поскольку часто используются в качестве электродов сравнения.

Если в качестве малорастворимого соединения выступает оксид металла, то потенциал такого электрода 2-го рода обратим относительно ионов водорода, т.е. электрод обладает *pH*-чувствительностью. Примером могут служить сурьмяный электрод, покрытый оксидом Sb_2O_3 и висмутовый электрод, покрытый оксидом Bi_2O_5 .

Таким образом, если нам известен потенциал какого либо электрода относительно НВЭ, то, найдя относительно данного электрода потенциал какого-либо другого электрода, мы можем определить потенциал последнего и относительно НВЭ. На этом построена практическая шкала потенциалов. Потенциал НВЭ может быть воспроизведен с очень высокой точностью, но водородный электрод достаточно редко используется на практике вследствие конструктивной сложности и малой прочности. В качестве электродов сравнения в аналитической практике наибольшее распространение получили электроды второго рода. Как следует из уравнения потенциала данного электрода, чтобы зафиксировать это потенциал, достаточно фиксировать концентрацию электролита, содержащего анион малорастворимого соединения. Наибольшее распространение в качестве электродов сравнения получили *хлорсеребряный* электрод и *каломелевый* электрод. В качестве электролита в них используется раствор хлорида калия, у которого подвижности катиона и аниона близки, что при достаточно высокой концентрации раствора в большинстве случаев позволяет решить вопрос элиминирования диффузионного потенциала.

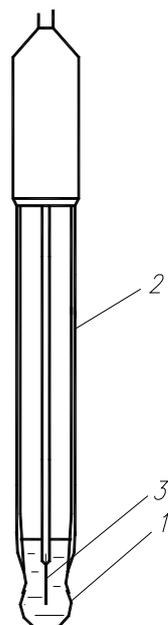
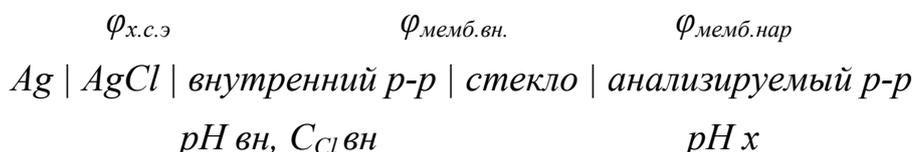


Рисунок 17. Устройство стеклянного электрода

Конструктивно стеклянный электрод (см. рисунок 17) состоит из тонкостенного шарика из специального электродного стекла (1), припаянного к концу стеклянной трубки (2). В шарик налит внутренний буферный раствор сравнения, имеющий фиксированное значение рН и содержащий некоторое постоянное количество хлорид ионов. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения (3), как правило, хлорсеребряный. Этот шарик, являющийся чувствительной частью электрода погружается в анализируемый раствор. Схематически эту систему можно представить в следующем виде:



Находится потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения. Существует огромное количество конструкций электродов сравнения, для примера рассмотрим подробно конструкцию широко распространенного лабораторного электрода ЭВЛ-1М.

Потенциал этой системы можно выразить алгебраической суммой следующих величин:

$$\varphi_{\text{п.э.}} = \varphi_{\text{вн.э.}} + \varphi_{\text{мемб.вн.}} + \varphi_{\text{мемб.нар.}} \quad (44)$$

где $\varphi_{\text{х.с.э.}}$ – потенциал внутреннего электрода сравнения; он постоянен, так как постоянна концентрация хлоридов во внутреннем растворе;

$\varphi_{\text{мемб.внутр.}}$ – мембранный потенциал на внутренней стороне мембраны; он также постоянен, так как постоянно значение рН внутреннего раствора;

$\varphi_{\text{мемб.нар.}}$ – мембранный потенциал на наружной стороне мембраны; он зависит от рН анализируемого раствора.

И, таким образом, потенциал стеклянного электрода оказывается зависим от рН анализируемого раствора.

Одним из электродов сравнения является насыщенный хлор-серебряный электрод (конструкция показана на рисунке 18), его потенциал относительно НВЭ равен 201 ± 1 мВ. Конструктивно он состоит из камеры (1), заполненной смесью хлорида серебра и хлорида калия, в этой камере помещается серебряная проволока (2), выполняющая роль электрода. К камере прикреплен стеклянный сосуд (3), заполняемый раствором хлорида калия. Гидравлически камера и сосуд соединены с помощью стеклянной трубки (4), заполненной асбестовым фитилем, по которому раствор поступает в камеру и смачивает пасту из KCl и $AgCl$. В нижней части электрода имеется электролитический ключ (5), представляющий собой капилляр, заполненный пористым материалом – асбестом или стекловолокном.

Через ключ раствор KCl поступает с определенной скоростью, очень небольшой, в анализируемый раствор, осуществляя тем самым гальванический контакт в цепи. В стенке сосуда имеется отверстие для заполнения электрода раствором KCl и сообщения сосуда с атмосферой. При хранении отверстие закрывается, а при работе открывается, чтобы обеспечить проток раствора KCl . Электрод заполняют 3,5 М раствором хлорида калия, что обеспечивает достаточно низкую и постоянную величину диффузионного потенциала электролитического соединения. Схематически эту систему можно представить в виде:

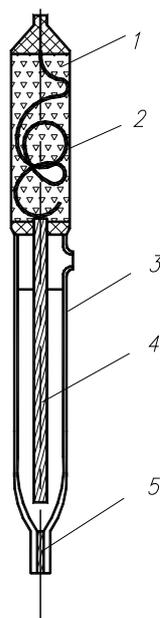
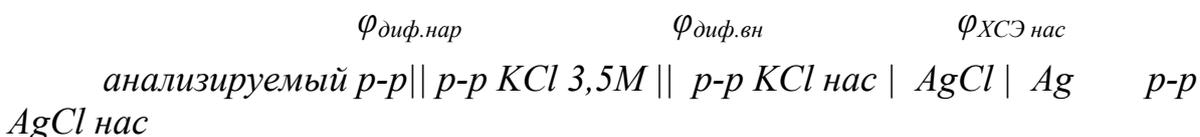


Рисунок 18. Устройство хлорсеребряного электрода

Ее потенциал будет равен алгебраической сумме:

$$\varphi_{\text{у.н.д}} = \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}} + \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}} + \varphi_{\text{диф.вн.}} \quad (45)$$

Очевидно, что $\varphi_{\text{ХСЭ нас}}$ и $\varphi_{\text{диф.вн.}}$ постоянны и не зависят от состава анализируемого раствора. ЭДС ячейки состоящей из стеклянного и хлоридно-серебряного электродов может быть записана:

$$E = \text{const} + \varphi_{\text{и.д.о.и.д.}} + \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}} \quad (46)$$

где: $\text{const} = \varphi_{\text{х.с.э.}} + \varphi_{\text{мемб.вн.}} + \varphi_{\text{диф.вн.}} + \varphi_{\text{ХСЭ нас}}$.

А поскольку $\varphi_{\text{мемб.нар.}} = \varphi^{\circ} - \Theta \text{pH}$, то уравнение ЭДС можно записать в виде:

$$E = E^{\circ} - \Theta \cdot \text{pH} + \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}} \quad (47)$$

Формально величина E° это ЭДС ячейки, измеренная в растворе с $\text{pH} = 0$, однако на практике измерения в таких кислых растворах не могут быть выполнены с достаточной точностью вследствие возрастания величины диффузионного наружного потенциала $\varphi_{\text{диф.нар.}}$.

Аналогично могут быть получены уравнения для ячеек с другими катион- и анион- селективными электродами соответственно:

$$E = E^{\circ} - \frac{\Theta}{n} \text{pM} + \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}} \quad (48)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{\Theta}{n} \text{pA} + \varphi_{\text{а.д.о.и.д.}}$$

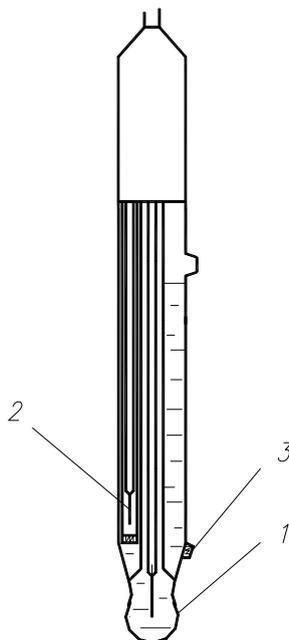


Рисунок 19. Устройство комбинированного стеклянного электрода.

Стеклянный электрод с водородной функцией был первым мембранным ионоселективным электродом, разработанным и примененным в анали-

тической практике. Как уже было сказано выше, в настоящее время разработаны и получили широкое распространение стеклянные электроды с натриевой функцией. Существуют также стеклянные электроды, обратимые по отношению к другим катионам: K^+ , NH_4^+ , Ag^+ и многим другим. Но применение их существенно уже поскольку по своим характеристикам они уступают рН- и натриевым электродам. Также очень разнообразны конструкции стеклянных электродов, в зависимости от их назначения. Следует упомянуть комбинированный стеклянный электрод, получивший в настоящее время большое распространение. Он представляет собой полную гальваническую ячейку, состоящую из стеклянного индикаторного электрода и насыщенного ХСЭ сравнения собранную в одном корпусе. Такая конструкция обладает целым рядом достоинств и преимуществ.

Несмотря на большое разнообразие конструкций, аналогично стеклянному электроду устроены и другие мембранные ИСЭ. Они имеют внутренний электрод сравнения (как правило, ХСЭ, реже каломелевый) внутренний раствор с фиксированной концентрацией хлоридов и активностью потенциалопределяющих ионов, внутренний раствор отделен от наружного – анализируемого раствора мембраной, твердой или жидкой. В качестве твердых мембран могут использоваться монокристаллы, например LaF_3 . Электрод с такой мембраной обладает фторидной функцией. Могут быть использованы поликристаллические мембраны, например, из хлорида или бромида серебра, имеющие галогенидную функцию. Используются композитные мембраны, например, спрессованные из смеси HgS и Hg_2Cl_2 , имеющие хлоридную функцию. Применяются гетерогенные мембраны, где активное вещество, как правило, малорастворимая соль или оксид, размещены в полимерном носителе. Разработаны и применяются также ионоселективные электроды с жидкой мембраной. Электроды с жидкой мембраной существуют в двух исполнениях. Электроды с жидким ионообменником представляют собой трубку, закрытую снизу проницаемой для воды целлюлозной пленкой, в которую налит жидкий катионо- или анионообменник, заряженным потенциалопределяющими ионами. В ионообменник погружен внутренний (как правило, ХСЭ), размещенный в трубке меньшего диаметра, заполненной внутренним раствором и закрытой снизу такой же целлюлозной пленкой. Большее распространение получили электроды, в которых жидкий ионообменник растворен в полимерной, например поливинилхлоридной пленке. Конструктивно такие электроды аналогичны электродам с твердыми мембранами. Электроды с жидкими мембранами обладают очень высокой селективностью. В настоящее время созданы и используются различные электроды, обратимые по отношению к большому количеству катионов и анионов. Недостатками электродов с жидкими мембранами являются сравнительно малое время функционирования и сравнительно низкая стабильность электродной функции.

Следует сказать несколько слов также о твердофазных электродах без внутреннего электрода сравнения, применяемых в некоторых специальных областях, например, когда электроды должны подвергаться высокотемпера-

турной стерилизации. В этом случае на внутреннюю поверхность мембраны наносят металлический слой и к нему приваривают токовод. К недостаткам данной конструкции следует отнести большое значение начальной ЭДС ($E^{0'}$), до 2 В, и худшую стабильность электродной функции.

3.1.2 Методы прямого потенциометрического определения

Как уже было сказано выше, потенциометрические методы подразделяются на методы прямого потенциометрического определения и методы потенциометрической индикации КТТ – потенциометрическое титрование. Наиболее широкое распространение для прямых потенциометрических определений получили ионооселективные мембранные электроды. Хотя при этом следует отметить использование для прямых измерений электродов 1-го и 2-го рода при определениях константы растворимости малорастворимых соединений и констант устойчивости комплексных соединений. А также использование прямой редокс-метрии в физико-химических исследованиях и в целях контроля технологических процессов. Но, строго говоря, эти измерения не являются аналитическими в полном смысле этого слова, так как цель их не состоит в определении качественного и количественного состава вещества. Поэтому под прямыми потенциометрическими измерениями можно подразумевать ионометрические измерения с применением ионоселективных электродов. Целью ионометрических измерений является непосредственное определение концентраций или активностей ионов в растворах посредством измерения потенциалов электродов, селективных к этим ионам. Как правило в качестве ионоселективных применяются мембранные электроды, поэтому для примера рассмотрим гальваническую ячейку с мембранным электродом селективным к катиону M^{n+} , применяемую для измерения активности a_M в растворе. Схематически изобразим ячейку в следующем виде:



$$\begin{aligned} a_{M^{n+}} &= \text{const}, & a_{M^{n+}} &= X \\ c_{KCl} &= \text{const} \end{aligned}$$

Как было показано ранее, измеренная ЭДС этой ячейки будет равна алгебраической сумме всех скачков потенциала внутри ячейки:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_{диф} + \dots + \varphi_4. \quad (49)$$

Очевидно, что величины φ_1 , φ_2 и φ_4 не зависят от состава исследуемого раствора, а величина φ_3 связана с активностью $a_{M^{n+}}$ уравнением потенциала мембранного электрода:

$$\varphi_p = \varphi^0 + \frac{\Theta}{n} \lg a_{M^{n+}}. \quad (50)$$

Тогда уравнение ЭДС ячейки можно записать в виде:

$$E = E^0 - \frac{\Theta}{n} pM_x + \varphi_{\text{диф}} \quad (51)$$

где: $E^0 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_4 + \varphi^0$;

$$pM = -\lg a_{M^{n+}}$$

Тогда, для того, чтобы определить неизвестную величину $a_{M^{n+}} = X$, необходимо поместить в ячейку стандартный раствор (St) с известной активностью, $a_{M^{n+}} = St$ (соответствующее значение pM_{St}), и измерить ЭДС ячейки со стандартным раствором – E_{St} , в этом случае величина pM_x может быть рассчитана по соотношению:

$$pM_x = pM_{St} + (E - E_{St} + \Delta\varphi_{\text{диф}}) \frac{n}{\Theta}, \quad (52)$$

где: $\Delta\varphi_{\text{диф}} = \varphi_{\text{диф}X} - \varphi_{\text{диф}St}$ – остаточный диффузионный потенциал, т.е. разность диффузионных потенциалов в анализируемом и стандартном растворах.

Аналогично, для ячейки с электродом, селективным к аниону A^{n-} можно записать:

$$pA_x = pA_{St} - (E - E_{St} + \Delta\varphi_{\text{диф}}) \frac{\Theta}{n} \quad (53)$$

На практике для калибровки ячейки требуется, как минимум, два стандартных раствора, поскольку реальный коэффициент чувствительности ионоселективного электрода – S , отличается от коэффициента Θ в уравнении Нернста. Для одновалентных ионов при температуре 25°C $\Theta = 59$ мВ/рХ (т.е. на десятикратное изменение концентрации иона). Для большинства применяемых в потенциометрии электродов (кроме водородного и хингидронного) величина S заметно ниже. Для характеристики электродов введен термин ЭДС-эффективность – отношение коэффициента чувствительности электрода к коэффициенту в уравнении Нернста. У лучших стеклянных рН электродов ЭДС-эффективность достигает 99,5%. У остальных ионоселективных электродов она, как правило, находится в диапазоне от 85 до 95%. Поэтому по измерениям в двух стандартных растворах определяют величину S :

$$S = \frac{(E_{St_1} - E_{St_2})}{(pX_1 - pX_2)} \quad (54)$$

А затем, подставляя полученное значение в калибровочное уравнение, определяют искомую величину pX . На практике эта задача, как правило, решается путем настройки иономера по двум стандартным растворам. При этом желательно, чтобы один стандартный раствор имел концентрацию меньшую, чем анализируемый раствор, а другой – большую. Если измерения проводятся в широком интервале концентраций, то может потребоваться ка-

либровка по большому количеству стандартных растворов, охватывающему весь диапазон измеряемых концентраций.

Необходимо, чтобы при всех измерениях величина диффузионного потенциала была постоянна, так как остаточный диффузионный потенциал входит в калибровочное уравнение как ошибка. Обычно с помощью применения достаточно концентрированного раствора хлорида калия в качестве соединительного электролита удается снизить величину $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ до $1 \div 2$ мВ. При определении одновалентных ионов такая величина приводит к погрешности $2 \div 5\%$. Снижению погрешности, обусловленной остаточным диффузионным потенциалом способствует также выбор для калибровки стандартных растворов близких по составу к анализируемым. Существенно возрастает $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ при измерениях в очень концентрированных, особенно кислых или щелочных растворах, а также в предельно разбавленных растворах где погрешность измерений может достигать 30% и более. В этих случаях для снижения погрешности применяют специальные приемы, рассмотрение которых выходит за рамки данного курса.

При измерениях в очень разбавленных растворах при $pX = 5$ и более ($X \leq 10^{-5}$) наблюдается снижение чувствительности большинства электродов, а при дальнейшем уменьшении измеряемой концентрации полная потеря чувствительности. Это явление обусловлено растворимостью материала мембраны в анализируемом растворе и постепенном насыщении раствора потенциалопределяющими ионами, поступающими из мембраны. Часто этого удастся избежать, применяя для измерений проточную ячейку. При проведении измерений в предельно разбавленных растворах необходимо также учитывать возможность наличия определяемых ионов в качестве примесей в исходной воде, из которой приготавливаются стандартные растворы и реактивы. Это также может приводить к существенным погрешностям.

И, наконец, необходимо рассмотреть сложности, возникающие при установлении стандартов ионной активности. Потенциал, возникающий на мембране ионоселективного электрода, зависит от активности потенциалопределяющих ионов, такой потенциал нельзя измерить отдельно, поэтому невозможно определить и индивидуальную активность иона. Поэтому, чтобы перейти к значениям pX стандартных растворов, используемых при калибровке, от их концентраций необходимо сделать некоторые произвольные допущения относительно ионных коэффициентов активности.

Так для 1,1-электролитов принято считать

$$\gamma_+ \equiv \gamma_- = \gamma_{\pm}$$

где: γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности, рассчитанный по уравнению Дебая-Хюккеля

Для калибровки катионоселективных электродов принято использовать хлоридные соли определяемых катионов, а для калибровки анионоселективных электродов – натриевые соли определяемых анионов. Аналогичные, бо-

лее сложные допущения сделаны и для поливалентных электролитов. Как правило, переход от шкалы концентраций к шкале активностей может быть выполнен с удовлетворительной точностью в растворах с ионной силой не более 0,1 моль/л.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что наиболее успешно методы прямой потенциометрии могут применяться при определении средних концентраций ионов в растворах в диапазоне рХ от 2 до 5 ($X = 10^{-2} \div 10^{-5}$) моль/л.

В тоже время известны ионометрические методики, позволяющие определять растворенные ионы на уровне 10^{-7} вес% без какого-либо концентрирования. Так с применением натрий-селективного электрода в проточной ячейке концентрация ионов натрия в воде на уровне 1 мкг/л определяется с абсолютной погрешностью 50%. Столь же высокой чувствительности можно достигнуть и, применяя фторид-селективный электрод на основе фторид-лантанной мембраны, для определения фторидов, а также хлорсеребряный электрод в проточной ячейке для определения микроконцентраций хлорид-ионов (порядка 1 мкг/л).

3.1.3 Потенциометрическое титрование

Для получения точных значений концентраций методы потенциометрического титрования обладают несомненным преимуществом по сравнению с методами прямой потенциометрии. При использовании потенциометрических методик для индикации конечной точки титрования (КТТ) нет необходимости в получении точных значений активностей ионов, а также в тщательной калибровке электродной системы по коэффициенту чувствительности. Поскольку даже при достаточно грубых измерениях потенциала, объем раствора в конце титрования может быть измерен с точностью до десятых долей процента. Еще более высокой точности можно достигнуть, сочетая потенциометрическую индикацию КТТ с кулонометрическим генерированием титранта.

Методы потенциометрического титрования принято разделять по механизмам протекающих в ходе титрования реакций:

- Кислотно-основному механизму,
- механизму осаждения,
- механизму комплексообразования,
- окислительно-восстановительному механизму.

Кислотно-основное титрование проводится с использованием в качестве индикаторного любого электрода, обратимого к ионам водорода: стеклянного, водородного, хингидронного, в зависимости от условий и целей анализа. Титрование по механизмам осаждения и комплексообразования прово-

дится с электродами 1-го рода, обратимыми к катионам, осаждаемым или связываемым в комплексные соединения, или с соответствующими ионоselectивными электродами. Окислительно-восстановительное титрование проводится с редокс-электродами.

В основе потенциометрической индикации конечной точки титрования классическим способом, при любом механизме, лежит скачок потенциала индикаторного электрода, происходящий в точке эквивалентности (ТЭ). Рассмотрим природу этого скачка на примере кислотно-основного титрования. При титровании сильной кислоты раствором сильного основания до точки эквивалентности можно считать, что концентрация ионов H^+ равна концентрации неоттитрованной кислоты:

$$C_{H^+} = C_K = \frac{(C_K^0 V^0 - C_{oc} V)}{(V + V^0)} \quad (55)$$

где: C_K^0 - исходная концентрация кислоты;

C_{oc} - концентрация основания в растворе титранта;

V^0 - исходный объем кислоты;

V - объем титранта, добавляемый в процессе титрования.

В точке эквивалентности $pH = 7$, а после точки эквивалентности концентрация OH^- ионов практически равна концентрации избытка основания:

$$C_{OH^-} = C_{oc} = C_{oc}^0 \frac{(V - V^0)}{(V + V^0)}. \quad)$$

При титровании слабой кислоты сильным основанием концентрация ионов водорода определяется соотношением концентраций кислоты и соли (образуется буферный раствор), то величина скачка титрования мало зависит от концентрации титруемой кислоты. В значительно большей степени величина скачка зависит от pK титруемой слабой кислоты. Не наблюдается скачка при титровании слабой кислоты слабым основанием, поэтому такое сочетание на практике не применяется.

При титровании по механизму осаждения и комплексообразования величина скачка потенциала зависит от концентрации титруемого вещества и от произведения растворимости (PP) образующегося осадка или константы устойчивости образующегося комплексного соединения (β_i).

При окислительно-восстановительном титровании величина потенциала в точке эквивалентности не зависит от концентрации анализируемого вещества в исследуемом растворе и концентрации раствора титранта, а зависит от их стандартных потенциалов. Величина скачка титрования (скачка потенциала) зависит от разницы стандартных потенциалов аналита и титранта.

Построение интегральных кривых титрования производится в координатах $E - V$ или $pH - V$. При наличии на интегральной кривой титрования значительного скачка, особенно если кривая симметрична относительно точки эквивалентности, нахождение конечной точки титрования (КТТ) не вызы-

вает затруднений. КТТ может быть определена с удовлетворительной точностью, например, методом касательных.

В случае, когда скачок выражен слабо или вовсе отсутствует, строят дифференциальные кривые титрования по первой производной в координатах: $\Delta pH/\Delta V - V$, или по второй производной в координатах $\Delta(\Delta pH)/\Delta(\Delta V) - V$. Примеры кривых титрования приведены на рисунке 20.

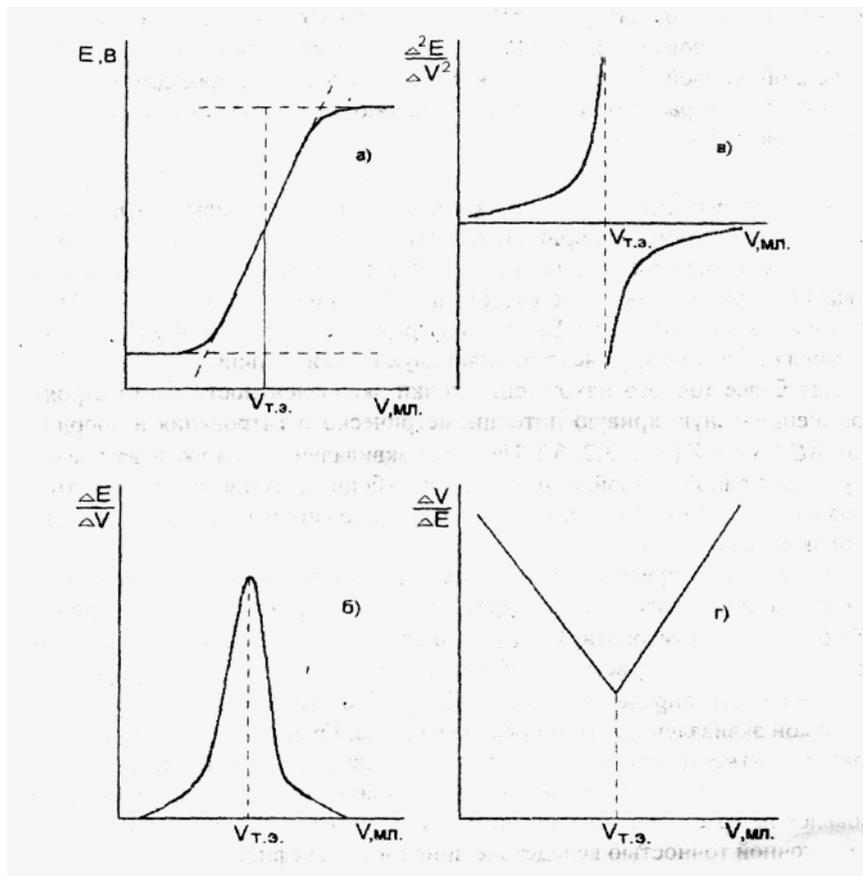


Рисунок 20. Виды кривых потенциометрического титрования а) интегральная кривая; б,в) дифференциальные кривые); г) обратная кривая

Существуют и более сложные координаты для построения кривых потенциометрического титрования (например, по методу Грана).

3.2 Вольтамперометрические методы

Первым вольтамперометрическим методом был метод классической *полярографии* на ртутном капающем электроде. В некоторых литературных источниках до сих пор под полярографией подразумевается метод, использующий только ртутный электрод, и в рамках данного понятия не рассматривается применение различных твердых электродов. Однако, корректнее под полярографией понимать метод, основанный на исследовании вольтамперных кривых, полученных при электролизе раствора, содержащего электроокисляющиеся или электровосстанавливающиеся вещества, в ячейке с поляризуемым индикаторным и поляризующим вспомогательным электродами [8]. При этом в качестве индикаторного электрода могут быть использованы электроды жидкие и твердые, движущиеся и стационарные.

3.2.1 Полярографический анализ

Вскоре после своего создания полярография получила очень широкое распространение вследствие своего удобства – экспрессности, сравнительной простоте и невысокой стоимости оборудования. Метод позволяет проводить как количественный, так и качественный анализ.

В настоящее время область использования классической полярографии заметно сократилась вследствие развития конкурирующих методов, таких как рентгено-флуоресцентный, спектральный и др. Не смотря на это, ряд методов, развившихся из полярографии имеет очень широкое применение. Среди них инверсионная полярография, относящаяся к числу наиболее чувствительных аналитических методов (предел обнаружения составляет 10^{-9} моль/л), мембранная амперометрия и др. Некоторые из этих методов будут рассмотрены ниже.

При прохождении тока через электролитическую ячейку, состоящую из двух электродов, погруженных в раствор электролита, закон Ома можно записать в виде:

$$I = \frac{(E_V - P)}{R} \quad (56)$$

где: E_V - приложенное извне напряжение;

R - сопротивление ячейки;

P - поляризация электродов, т.е. ЭДС, направленная против напряжения внешнего источника.

Тогда, поляризация электродов:

$$P = E_V - I \times R \quad (57)$$

Заполнив ячейку достаточно концентрированным раствором индифферентного или, как его называют, фонового электролита можно сделать сопротивление ячейки пренебрежимо малым, тогда:

$$P \approx E_V \quad (58)$$

Поляризация равна разности потенциалов обоих электродов анода и катода соответственно:

$$P = \varphi_a - \varphi_k \quad (59)$$

Предположим, что площадь анода многократно (\sim в 1000 раз) больше площади катода, тогда изменения налагаемого на ячейку внешнего напряжения E_V будут проявляться только в изменении потенциала катода, т.е. катод будет идеально поляризуемым электродом. При этом постоянную величину потенциала анода можно приравнять нулю. Тогда:

$$\varphi_k = -E_V \quad (60)$$

Аналогичное предположение будет справедливым, если поляризуемым будет анод, тогда:

$$\varphi_a = -E_V \quad (61)$$

Рассмотрим процессы, происходящие на поляризуемом электроде при изменении внешнего напряжения, приложенного к гальванической ячейке. На рисунке 21 приведена принципиальная схема простейшей полярографической установки, с помощью которой эти процессы исследуются. От источника напряжения с малым выходным сопротивлением, например гальванической батареи 1 с помощью потенциометра 2 на ячейку подается поляризующее напряжение, величина которого измеряется вольтметром 3. Полярографическая ячейка 4 включает в себя поляризуемый ртутный капающий электрод 5 и вспомогательный полярирующий электрод 6 в простейшем случае представляющий собой слой ртути на дне ячейки. Ртутный капающий электрод представляет собой капилляр с внутренним диаметром 0,05 – 0,1 мм в который из резервуара 7 по резиновому шлангу поступает ртуть. Из капилляра ртуть вытекает каплями с интервалом $\approx 1 - 4$ сек. Напряжение к электродам подводится с помощью платиновых контактов, погруженных в ртуть. Площадь поверхности капли во много раз меньше, чем площадь слоя ртути на дне ячейки, поэтому все падение напряжения в ячейке происходит на ней. Омическим сопротивлением раствора можно пренебречь, вследствие высокой концентрации фонового электролита. Ток, протекающий через ячейку, измеряют с помощью миллиамперметра 8.

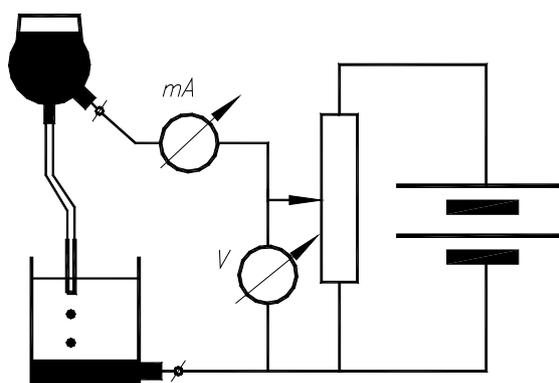
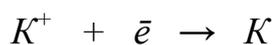


Рисунок 21. Принципиальная схема простейшей полярографической установки

Подавая на ячейку изменяющееся во времени напряжение, снимают полярограмму (вольт-амперную характеристику ячейки) – зависимость протекающего через ячейку тока от приложенного напряжения. Как было показано ранее (уравнение (56)) эта зависимость является одновременно зависимостью силы тока от потенциала ртутного электрода.

На рисунке 22 приведена полярограмма ячейки заполненной 1М раствором KCl (ряд 1). До напряжения примерно - 1,8 В ток увеличивается незначительно, и это увеличение происходит, главным образом, за счет емкостного тока – тока заряжающего двойной ионный слой на поверхности рабочего электрода. До -1,8 В поляризация растет также, как и приложенное напряжение, а затем уменьшается вследствие возрастания тока, т.е. происходит деполяризация электрода. Причиной, которой является процесс выделения калия:



Поэтому ионы калия называют деполяризаторами. Если в растворе присутствуют другие деполяризаторы, то каждому из них на кривой будет соответствовать область увеличения тока, т.е. протекать процессы деполяризации, вызванные соответствующими реакциями на электроде – ряд 2 на рисунке 22.

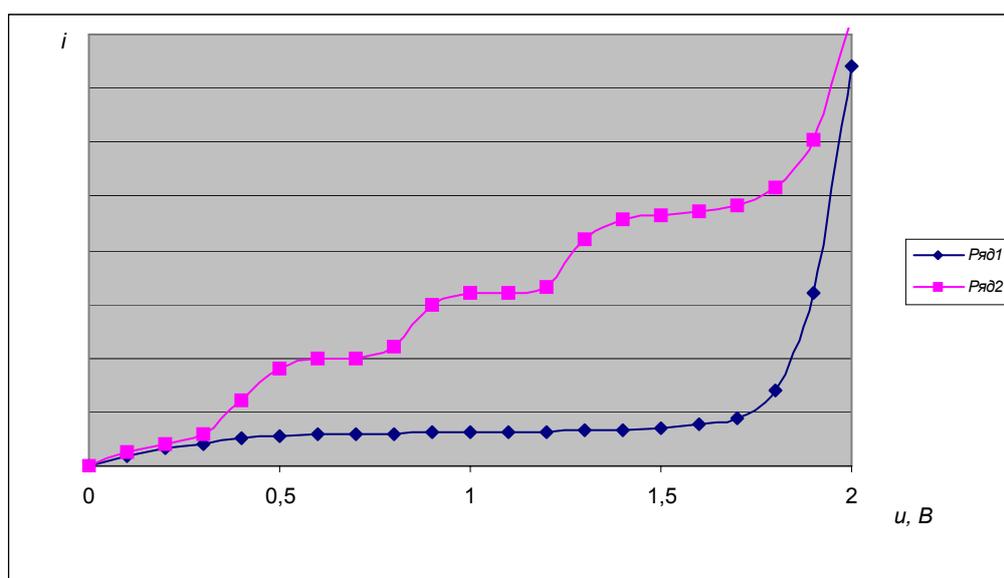


Рисунок 22. Вольтамперометрические кривые, снятые с помощью ячейки с каплющим ртутным электродом. Кривая 1 - 1М раствор KCl ; кривая 2 – 1М раствор KCl в присутствии деполяризаторов.

Вольт-амперная характеристика имеет вид так называемой полярографической волны, на которой выделяют четыре участка.

Первый участок – участок начального тока – характеризуется отсутствием реакций на электроде и обусловлен зарядением двойного ионного слоя и возможными реакциями примесей.

С напряжения, соответствующего точке окончания участка, начинается электродная реакция деполяризатора M_1 . На втором участке скорость реакции, а, следовательно, и величина протекающего в ячейке тока, увеличивается с ростом напряжения вследствие увеличения скорости обмена электрона-

ми между электродом и ионами депполяризатора. При дальнейшем росте напряжения рост тока замедляется вследствие расходования депполяризатора в непосредственной близости от электрода. В точке окончания третьего участка концентрация депполяризатора в приэлектродном слое становится равной нулю, ток достигает своего предельного значения и больше не увеличивается с ростом напряжения. Таким образом, третий участок – участок предельного тока. При достижении напряжением величины, соответствующей точке окончания третьего участка, в реакцию вступает другой депполяризатор M_2 , имеющий больший потенциал начала реакции. И, таким образом, каждому депполяризатору в растворе и каждой электродной реакции на полярографической кривой будет соответствовать зона увеличения тока – полярографическая волна. И так до тех пор, пока напряжения между электродами не достигнет величины потенциала разложения воды, или потенциала выделения ионов фонового электролита, достижение этого потенциала сопровождается резким и неограниченным возрастанием тока.

Рассмотрим природу токов на каждом из участков полярографической кривой и факторы, которые влияют на их величину.

Даже если раствор не содержит следов депполяризатора, наблюдается линейное возрастание силы тока, текущего через ячейку, в зависимости от приложенного напряжения. Величина этого тока достигает $\approx (1 - 2) \times 10^{-7}$ А на вольт. Этот ток расходуется на зарядку двойного ионного слоя, возникающего на поверхности ртути при ее контакте с раствором электролита. При поляризации ртутного капельного электрода происходит зарядка увеличивающейся поверхности растущих капель, поэтому ток зарядки отличен от нуля даже при постоянном поляризующем напряжении и ток тем больше, чем меньше период капания. Потенциал, до которого заряжается капля, определяется величиной приложенного напряжения, поэтому ток зарядки увеличивается с ростом напряжения. Ток зарядки не связан с протеканием электродной реакции, подчиняющейся законам Фарадея, поэтому этот ток называют нефарадеевским в отличие от тока, обусловленного примесями, вступающими в реакцию на электроде раньше определяемого вещества. Этот ток называют фарадеевским. На стационарных электродах емкостной ток, при постоянном поляризующем напряжении, равен нулю. Однако при снятии полярограмм с помощью полярографа, дающего развертку поляризующего напряжения во времени, емкостной ток также отличен от нуля.

Емкость двойного электрического слоя, а, следовательно, и емкостной ток зависят от химической природы веществ, находящихся в растворе. Так поверхностноактивные вещества, адсорбируясь на границе электрод – раствор увеличивают толщину двойного ионного слоя и уменьшают его емкость, снижая тем самым емкостной ток. Емкостной ток необходимо учитывать при проведении количественных определений. Для этого снимается полярограмма раствора, содержащего все компоненты кроме определяемого вещества.

Величина предельного тока определяется только скоростью подачи деполяризатора из толщи раствора к поверхности электрода. Если деполяризатором являются электрически нейтральные молекулы (например, молекулы кислорода), то такая подача осуществляется только путем диффузии. Однако если в электродную реакцию вступают ионы, то величина предельного тока зависит и от действия электрических сил, обуславливающих миграцию ионов. При этом, если направление миграции иона деполяризатора совпадает с направлением его диффузии, то предельный ток будет больше диффузионного, если же направления миграции и диффузии не совпадают, происходит уменьшение предельного тока. В первом приближении можно считать, что результирующий предельный ток i_l равен алгебраической сумме его диффузионной i_d и миграционной i_m составляющих. По направлению миграции различают четыре случая:

- электровосстановление катионов,
- электровосстановление анионов,
- электроокисление катионов,
- анодная деполяризация анионов.

Для первого и третьего случаев справедливо уравнение:

$$i_l = i_d + i_m \quad (62)$$

а для второго и четвертого:

$$i_l = i_d - i_m \quad (63)$$

Соотношение между составляющими тока определяются коэффициентами диффузии ионов деполяризатора. Так для первого и третьего случая выведено эмпирическое соотношение:

$$\frac{i_l}{i_d} = 2 \sqrt{\frac{D_k + D_a}{2D_a}} \quad (64)$$

где: D_k и D_a коэффициенты диффузии катиона и аниона соответственно.

И, если коэффициенты диффузии катиона и аниона приблизительно одинаковы, то $i_l/i_d = 2$, и соответственно $i_d = i_m$.

Для второго и четвертого случая :

$$\frac{i_l}{i_d} = \frac{1}{2-\nu} \times \sqrt{\frac{D_k}{D_a}} \quad (65)$$

Если коэффициенты диффузии ионов электролита различаются не очень сильно, то можно принять $i_l/i_d = 2/3$.

Из-за большой чувствительности миграционной составляющей к колебаниям концентрации электролитов ее влияние необходимо устранять. С этой целью в исследуемый раствор вводится избыток индифферентного элек-

тролита, или, как его еще называют, фонового электролита, концентрация которого не менее чем в $50 \div 100$ раз превышает концентрацию деполяризатора. При этом потенциал восстановления катиона фонового электролита должен быть более отрицательным, чем у определяемого катиона, а потенциал окисления аниона фонового электролита должен быть более положительным, чем у определяемого аниона. Поэтому ионы фонового электролита не принимают участия в реакциях на электродах. К электроду мигрируют все ионы, имеющие противоположный знак, независимо от того, принимают они участие в электродной реакции или нет. Поэтому в присутствии большого избытка фона перенос тока осуществляется главным образом его ионами, а доля ионов деполяризатора, участвующих в миграции соответственно не более 1 – 2 % от общего количества (а обычно гораздо меньше). Поэтому миграционной составляющей тока ионов деполяризатора можно пренебречь. Ионы фонового электролита, достигнув электрода, не вступают в реакцию, а остаются на его поверхности, экранируя электрическое поле в глубине раствора. Поэтому ион деполяризатора движется к электроду только под действием диффузии.

В качестве фоновых электролитов в полярографии чаще всего применяют соли щелочных металлов и аммония. Для определения катионов, обладающих большим потенциалом восстановления, применяют четырехзамещенные аммонийные основания. В качестве анионов для фона используют хлориды, сульфаты, перхлораты и др.

Здесь же следует несколько слов сказать и о другой роли фона. Фон часто используется для регулирования рН раствора, например, чтобы предотвратить гидролиз определяемого катиона. К фоновому электролиту часто добавляют различные комплексообразователи, чтобы замаскировать мешающие примеси, или изменить потенциал полуволны одного из определяемых ионов при проведении анализа многокомпонентных систем.

Очень большое влияние на подачу деполяризатора из толщи раствора к поверхности электрода оказывает конвекция. Приведенная на рисунке 22 полярограмма характерна для ячейки с ртутным капаящим электродом или с любым другим электродом с конвективным способом доставки деполяризатора к поверхности (например, вращающийся или вибрирующий электроды). Полярограммы, полученные с помощью стационарного электрода, часто характеризуются наличием максимумов, их появление объясняется обеднением в ходе реакции приэлектродного слоя ионами деполяризатора, увеличением толщины диффузионного слоя и, как следствие, снижением величины тока.

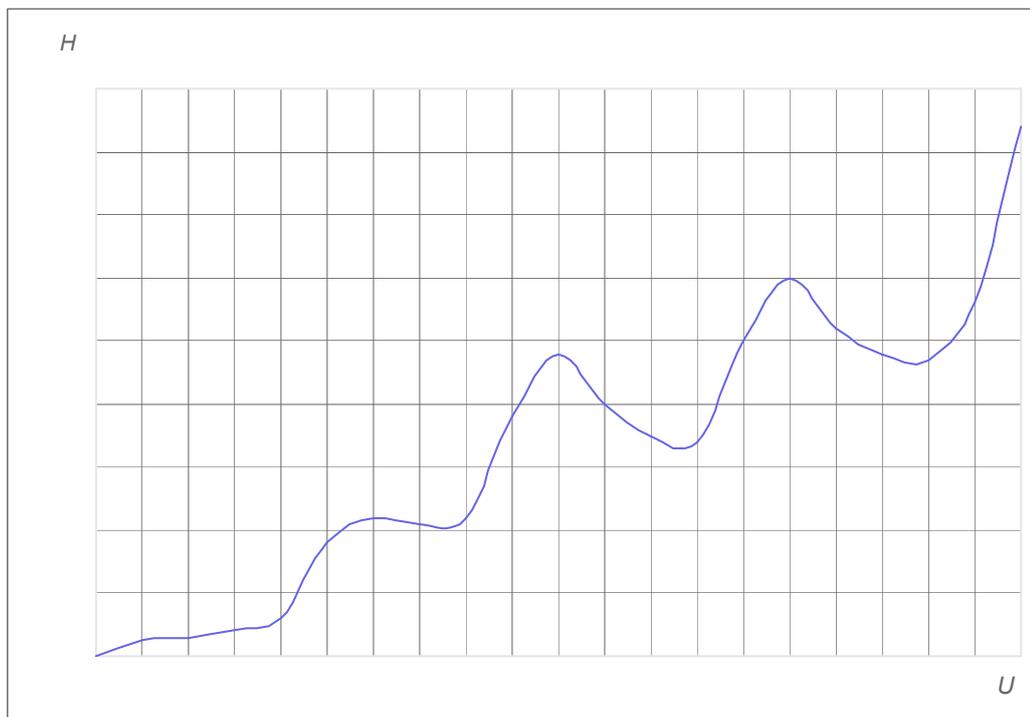


Рисунок 23. Полярограмма растворов железа и меди на стационарном стеклоуглеродном электроде.

Конвекция создается, либо вследствие движения поверхности ртути при вытекании капли, либо искусственно: вращением или вибрацией электрода, реже перемешиванием раствора. Но конвекция не может полностью устранить диффузию, так как по мере приближения к поверхности электрода скорость движения раствора замедляется из-за трения – появляется т.н. слой Прандтля, и в непосредственной близости от электродной поверхности всегда существует слой практически неподвижной жидкости – *диффузионный* слой. И, в конечном счете, величину предельного тока будет определять диффузия деполяризатора через этот слой жидкости.

Для тока, обусловленного электродной реакцией можно написать исходя из закона Фарадея следующее уравнение:

$$i = n \times F \times \frac{dN}{dt} = n \times F \times D \times q \times \frac{dc}{dx} \quad (66)$$

Решение этого уравнения для плоского стационарного электрода приводит к следующему выражению предельного диффузионного тока:

$$i = nFDq \frac{c}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (67)$$

Из этого выражения следует, что ток должен убывать во времени со скоростью пропорциональной \sqrt{t} . Величина $\sqrt{\pi Dt}$ определяет так называемую дифференциальную толщину диффузионного слоя, возрастающую во времени, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (можно наблюдать на рисунке 23).

Решение уравнения диффузии для ртутного капельного электрода впервые нашел Илькович, предположивший, что диффузия к сферической капле происходит также, как и к плоскому электроду. Значение мгновенного предельного тока в этом случае задается соотношением:

$$i_d = 0,732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (68)$$

На каждой растущей капле сила тока со временем растет от нуля до максимальной величины непосредственно перед отрывом капли, и такое изменение повторяется на каждой капле. При этом для среднего значения предельного диффузионного тока получается выражение:

$$i_d = 0,627nFcD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (69)$$

Уравнение Ильковича, несмотря на то, что при его выводе не была учтена сферичность капли, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для аналитической практики очень важным следствием из уравнения Ильковича является то, что при постоянных значениях m и t т.е. при работе с одним капилляром при постоянной высоте столба ртути предельный диффузионный ток пропорционален аналитической концентрации деполаризатора в растворе:

$$i_d = \chi c \quad (70)$$

где: $\chi = 0,627 n F D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$

Это уравнение является основой количественного полярографического анализа.

Единственным твердым электродом, для которого выведено аналогичное уравнение, является вращающийся дисковый электрод. Для него:

$$i_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot q \cdot c \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{1/6} \quad (71)$$

где ω - угловая скорость вращения электрода;

ν - кинематическая вязкость среды.

И, что важно для проведения количественного анализа, прямопропорциональная зависимость между концентрацией деполаризатора и предельным диффузионным током сохраняется и в этом случае.

3.2.2 Количественный полярографический анализ.

Для количественного анализа используется прямопропорциональная зависимость между величиной предельного диффузионного тока и концентрацией деполаризатора в растворе.

На практике в полярографии чаще пользуются не величиной тока, а пропорциональной ей высотой полярографической волны H , которую изме-

ряют непосредственно на графике. Для измерения H используется метод касательных. Касательные проводят к каждому из участков кривой, и расстояние по оси ординат между точками пересечения касательных принимается за высоту волны. Поскольку высота полярнографической волны H пропорциональна величине предельного диффузионного тока, то можно записать:

$$H = kC \quad (72)$$

где: k – коэффициент пропорциональности устанавливаемый экспериментально.

Величину k устанавливают одним из трех приведенных ниже способов:

Метод градуировочного графика.

При использовании этого метода готовят серию калибровочных растворов определяемых веществ с известными концентрациями анализируемых компонентов, снимают их полярнограммы и находят высоту каждой полярнографической волны. По полученным данным строят график зависимости **концентрация – высота полярнографической волны** для каждого из анализируемых компонентов. Затем снимают полярнограмму анализируемого раствора в тех же условиях, измеряют высоты волн и по калибровочному графику определяют неизвестные концентрации. Достоинство данного метода заключается в том, что он может быть использован для количественного определения даже в тех случаях, когда наблюдаются отклонения от прямой пропорциональной зависимости между концентрацией и высотой волны. Метод используется для массовых измерений, когда трудоемкость построения калибровочного графика компенсируется большим количеством анализов, которые по этому графику выполняются. К недостаткам метода можно отнести трудности, возникающие при соблюдении условий калибровки и измерений, так, например, температуру раствора необходимо поддерживать с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ чтобы температурная ошибка определения не превышала 1%.

Метод стандартных растворов.

Если концентрации анализируемых компонентов в растворе приблизительно известны, то готовят два или три стандартных раствора с концентрациями близкими к определяемым. При этом желательно чтобы эти концентрации были как больше, так и меньше определяемых. Концентрация и состав фона во всех растворах должны быть одинаковы, и полярнографируют растворы в одинаковых условиях. Зная концентрации компонентов в стандартных растворах и определив высоты соответствующих волн, рассчитывают коэффициент k . По нескольким измерениям рассчитывают средние значения коэффициентов для каждого анализируемого компонента. Определив высоту волн в анализируемом растворе, рассчитывают концентрации компонентов, используя полученные средние значения коэффициентов. Данный метод более прост, чем метод калибровочного графика, его удобно применять для разовых измерений, но его применимость ограничена случаями строгого соблюдения пропорциональности между концентрацией и высотой волны.

Метод добавок.

Метод заключается в том, что в одинаковых условиях полярографируются исследуемый раствор и исследуемый раствор с добавкой известных количеств анализируемых компонентов. При этом определяют высоты волн:

H_1 – для раствора с неизвестной концентрацией C_x ;

H_2 – для раствора с концентрацией $(C_x + C_a)$ для каждого из определяемых компонентов. Причем добавку желательно рассчитать таким образом, чтобы высота полярографической волны выросла вдвое. Концентрацию определяемого компонента находят, решая систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} H_1 = k \times C_x \\ H_2 = k \times (C_x + C_a) \end{cases} \quad (73)$$

Откуда:

$$\tilde{N}_x = \frac{H_1 \times C_a}{(H_2 - H_1)} \quad (74)$$

Метод добавок имеет те же достоинства и ограничения, что и метод стандартных растворов. Важным достоинством этого метода является то, что мешающие примеси одинаково влияют как при измерениях в анализируемом растворе, так и при измерениях в растворе с добавкой. Поэтому метод добавок часто используется в сочетании с другими методами для проверки правильности определения компонентов в реальном анализируемом растворе.

3.2.3 Качественный полярографический анализ.

Потенциал полуволны определяется природой депольаризатора. На его величину влияют рН раствора, температура, наличие в растворе тех или иных комплексообразователей, но он не зависит от концентрации депольаризатора в растворе. Поэтому *потенциал полуволны* при определенных условиях может служить характеристикой данного депольаризатора и нахождение его величины *является основой качественного полярографического анализа*. По найденной величине потенциала полуволны можно установить, какой ион находится в растворе либо с помощью специальных таблиц, либо, сравнив снятые в одних и тех же условиях полярограммы растворов известного состава с полярограммой анализируемого раствора. Величину потенциала полуволны находят, обычно, опустив перпендикуляр из середины полярографической волны на ось потенциалов. Середина волны может быть найдена методом касательных.

На полярограмме раствора, содержащего несколько депольаризаторов, площадки диффузионного тока компонентов хорошо различимы, если их потенциалы полуволн отличаются друг от друга на величину более чем 0,2 В. Таковую кривую называют полярографический спектр. Определив потенциалы полуволн на спектре, проводят качественный анализ смеси, а ее количественный анализ может быть проведен по высотам волн компонентов одним из

ранее рассмотренных методов. Если разница потенциалов полувольт веществ меньше 0,2 В, две волны сливаются в одну. В таком случае один из компонентов может быть связан в комплексное соединение, тогда его потенциал сместится в отрицательную сторону, и на полярограмме образуются две хорошо различимые волны. Либо полярографическая кривая строится в координатах $\frac{di}{d\varphi} - \varphi$, в этом случае часто удается разделить накладывающиеся волны.

3.2.4 Электроды, применяемые в полярографии.

Главное требование, которому должен удовлетворять поляризуемый электрод, состоит в том, что полярографические кривые, полученные на нем, должны быть воспроизводимы. Т.е. снятые в разное время, но в одинаковых условиях кривые должны совпадать. Лучше других этому требованию удовлетворяет ртутный капельный электрод. Благодаря постоянно обновляющейся поверхности, ртутный капельный электрод «не боится» загрязнений, движение ртути обеспечивает стабильный во времени транспорт деполяризатора к поверхности электрода. Ртуть обладает сравнительно высокой химической стойкостью и высоким перенапряжением выделения водорода, что позволяет работать в катодной области до $-2,6$ В в водной среде без разложения воды. Все это делает ртутный капельный электрод идеальным для полярографии. К недостаткам этого электрода нужно отнести токсичность ртути, сложность и низкую механическую прочность конструкции. Кроме того на ртутном электроде нельзя снимать полярограммы в анодной области при потенциалах больше 0,4 В вследствие анодного растворения ртути.

Все это привело к поискам других электродных материалов и конструкций. Широкое распространение нашли платина и стеклоуглерод. Достоинством этих материалов является возможность работы в анодной области вплоть до потенциала выделения кислорода.

Среди конструкций твердых электродов находит широкое применение вращающийся дисковый электрод. Это единственный твердый электрод, для которого выведена зависимость предельного тока от концентрации. По воспроизводимости полярографических кривых он в ряде случаев приближается к капельному ртутному электроду. Поэтому он достаточно широко применяется в аналитической практике. Твердые стационарные электроды сравнительно редко применяются в полярографии, они нашли широкое применение в амперометрии как при титровании, так и для прямых определений.

Развитие классической полярографии на капельном ртутном электроде привело к созданию целого ряда полярографических методик. Среди них есть следующие:

1) Дифференциальная или производная полярография. В основе лежит получение дифференциальных кривых $\frac{di}{d\varphi} - \varphi$. Такие кривые имеют максимум в точке, соответствующей потенциалу полувольты деполяризатора, а

высота максимума определяется его концентрацией. Метод позволяет анализировать смеси металлов, имеющие близкие потенциалы полуволны.

2) Разностная полярография. Метод состоит в использовании двух идентичных ячеек, одна из которых заполняется фоном, а другая – фоном с определяемым веществом, и измеряется разность силы тока. При этом компенсируются начальные токи ячеек, что позволяет поднять чувствительность определения до 10^{-7} моль/л.

3) Инверсионная полярография. Сущность метода состоит в предварительном накоплении определяемого вещества на электроде посредством электролиза при контролируемом потенциале, с последующим растворением накопленного вещества при изменении потенциала электрода. Количество определяемого вещества находится по высоте пиков тока на вольтамперограмме растворения, либо по их площади. Потенциал вершин пиков позволяет качественно идентифицировать растворяющееся вещество. Метод позволяет достичь нижнего предела обнаружения некоторых металлов на уровне 10^{-9} моль/л.

3.2.5 Амперометрия

Амперометрические методы – это еще одна группа методов, развившихся из классической полярографии. Различают методы амперометрического титрования (амперометрической индикации КТТ) и методы прямого амперометрического определения.

В амперометрии применяется ячейка, состоящая из поляризующегося индикаторного электрода и неполяризующегося вспомогательного электрода, но, в отличие от полярографии, между электродами приложено постоянное поляризующее напряжение, подобранное таким образом, чтобы в ячейке тек предельный диффузионный ток окисления или восстановления определяемого вещества. Поскольку предельный диффузионный ток в соответствии с уравнением Ильковича пропорционален концентрации деполяризатора, то прямая пропорциональная зависимость наблюдается между током амперометрической ячейки и концентрацией определяемого вещества.

3.2.6 Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование, также как и потенциометрическое, может основываться на различных химических реакциях: осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Амперометрическое титрование может быть проведено на основе любой реакции, при которой из раствора удаляется анализируемое вещество (расходуется в процессе реакции). Кривая титрования строится в координатах $i_{\text{испр}} - V$, где $i_{\text{испр}}$ - значение предельного тока, исправленное разбавлением раствора при титровании:

$$i_{\text{испр}} = i_{\text{диф}} \frac{(V + V_0)}{V_0} \quad (75)$$

В этих координатах кривая титрования представляет собой комбинацию из двух или более линейных участков, точки пересечения которых с достаточно высокой точностью дадут точки эквивалентности.

В соответствии с характером системы можно выделить несколько основных типов кривых титрования:

1-й тип: титрование деполаризатора электрохимически неактивным реагентом. Например, ионы металла титруются трилоном-Б (ЭДТА):

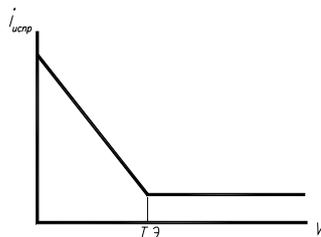


Рисунок 24. Вид кривой амперометрического титрования (1-й тип)

2-й тип: титруемое вещество неактивно, деполаризатором является титрант. Например, ионы Mg^{2+} титруются оксихинолином.

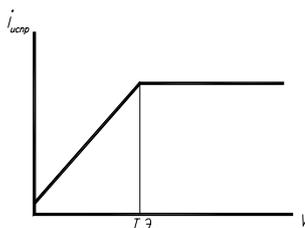


Рисунок 25. Вид кривой амперометрического титрования (2-й тип)

3-й тип: анализируемое вещество и титрант электрохимически активны, и при данном потенциале дают ток одинаковой направленности.

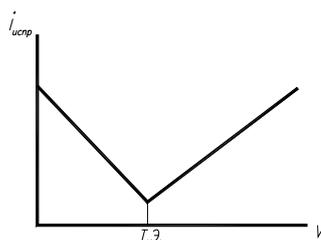


Рисунок 26. Вид кривой амперометрического титрования (3-й тип)

4-й тип: оба вещества активны, анализируемое вещество дает при данном потенциале катодный ток, а титрант – анодный.

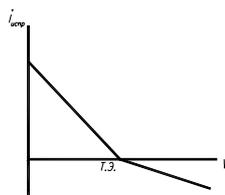


Рисунок 27. Вид кривой амперометрического титрования (4-й тип)

5-й тип: неактивны и титрант, и титруемое вещество, электрохимически активен продукт их реакции. Например, при титровании мышьяка(V) раствором иодида калия, образующийся J_2 определяется амперометрически.

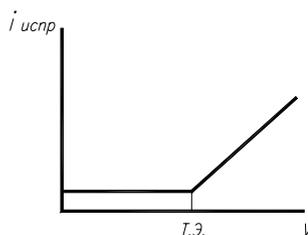


Рисунок 28. Вид кривой амперометрического титрования (5-й тип)

6-й тип – пример использования так называемого полярографического индикатора. При титровании Al^{3+} ионами F^- анализируемое вещество, титрант и продукт их реакции электрохимически неактивны. В качестве индикатора используют электрохимически активные ионы Fe^{3+} . После полного связывания фторид-ионами ионов алюминия (ТЭ), избыток титранта взаимодействует с индикатором, что приводит к уменьшению тока.

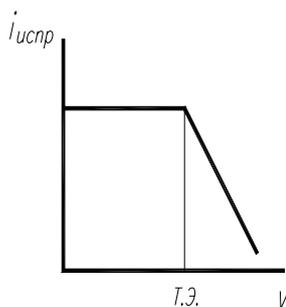


Рисунок 29. Вид кривой амперометрического титрования (6-й тип)

7-й тип: при титровании двухкомпонентных систем кривая титрования является комбинацией двух кривых, каждая из которых соответствует одному из ранее рассмотренных случаев. Например, при титровании смеси катионов Pb^{2+} и Ba^{2+} анионом $Cr_2O_7^{2-}$ до точки эквивалентности свинца (ТЭ₁) ток уменьшается, далее до точки эквивалентности бария (ТЭ₂) ток неизменен, а после нее растет вследствие восстановления избытка дихромат-иона.

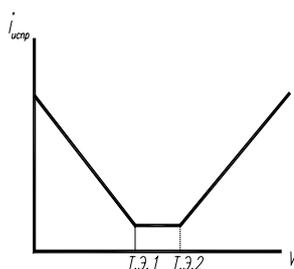


Рисунок 30. Вид кривой амперометрического титрования (7-й тип)

Широкое распространение находит также титрование с двумя индикаторными электродами – т.н. *биамперометрия*. Этот метод применяется в том случае, когда в процессе титрования принимает участие обратимая окислительно-восстановительная пара, например $2J^-/J_2$. Тогда на катоде идет восстановление:



а на аноде окисление:



Особенно этот метод удобен в сочетании с кулонометрическим титрованием. Так, например, при титровании тиосульфата натрия электрогенерированным йодом кривая титрования соответствующая *типу 1*.

Прямая амперометрия в открытой (стационарной) ячейке применяется сравнительно редко, т.к. коэффициент пропорциональности в значительной степени зависит от скорости движения раствора около индикаторного электрода и его величина недостаточно воспроизводима. Кроме того, электрод, как правило, весьма чувствителен к загрязнениям. С успехом этот метод применяется при определении микроконцентраций некоторых элементов с помощью *проточной ячейки* в растворах с малыми концентрациями примесей. Так, железо и медь определяются при совместном присутствии на платиновом или титановом электродах в диапазоне концентраций от 5×10^{-8} до 5×10^{-4} моль/л.

Значительно более широкое применение нашла *мембранная амперометрия*, так называемый метод Кларка. Суть метода заключается в том, что ячейка отделена от анализируемой среды газопроницаемой мембраной, например силиконовой или фторопластовой пленкой. Определяемый электроактивный газ – кислород или водород – диффундирует через мембрану к индикаторному электроду, к которому приложено соответствующее напряжение относительно неполяризуемого вспомогательного электрода. После этого анализируемое вещество вступает в электродную реакцию восстановления или окисления, возникающий при этом предельный диффузионный ток пропорционален парциальному давлению газа в анализируемой среде. Принципиальная схема мембранной амперометрической ячейки приведена на рисунке 31.

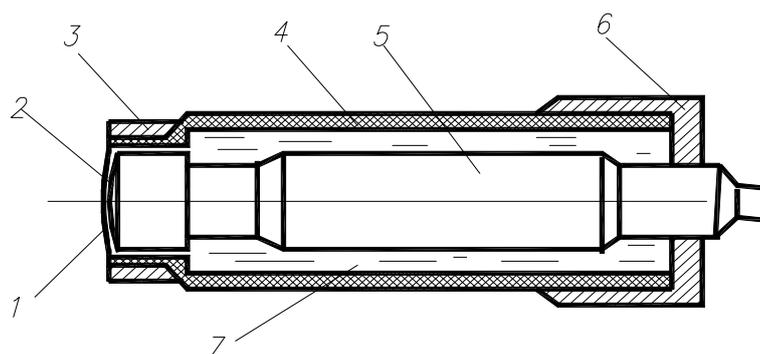


Рисунок 31. Принципиальная схема простейшей полярографической установки

1 – рабочий электрод, 2 – мембрана, 3 – кольцо, фиксирующее мембрану, 4 – корпус ячейки, 5 – вспомогательный электрод, 6 – крышка, 7 – внутренний электролит

3.3 Кулонометрический анализ

В основе кулонометрического определения лежит связь между прошедшим через электролитическую ячейку количеством электричества и количеством вещества, вступившим при этом в электрохимическую реакцию. Эта связь выражается уравнением Фарадея:

$$m = \frac{M \times Q}{F \times n} \quad (76)$$

где: m – масса вещества, принимавшего участие в реакции, г;

M – молекулярная масса вещества, принимавшего участие в реакции, г/моль;

Q – количество электричества, Кл;

n – количество электронов, передаваемых в ходе реакции;

F – число Фарадея (96485 Кл/моль).

По технике выполнения кулонометрические определения принято разделять на:

потенциостатические, т.е. кулонометрию при контролируемом и постоянном потенциале рабочего электрода;

гальваностатические, т.е. кулонометрию при постоянной силе тока.

При этом потенциостатическая кулонометрия применяется для прямых определений, а гальваностатическая – по большей части для кулонометрического титрования, т.е. для электрохимического генерирования титранта. К потенциостатической кулонометрии принято относить также методы весового электроанализа и внутренний электролиз, т.е. электролиз, протекающий в гальванической ячейке без приложения внешнего напряжения под действием разности потенциалов электродов. В этих методах количество электричества не измеряется, электролиз используется только для выделения элементов, а их определение проводится весовым методом. В случае внутреннего электролиза – каким-либо другим методом.

Прямое кулонометрическое определение потенциостатическим методом осуществляется на установке, где электролитическая ячейка подключается к источнику напряжения, величина которого задается и поддерживается постояннымс необходимой точностью. Ячейка содержит, как правило, два электрода: один электрод неполяризуемый вспомогательный, другой – поляризуемый рабочий, потенциал которого задается и контролируется относительно неполяризуемого электрода. Реже используются трехэлектродные ячейки, в которых потенциал рабочего электрода задается относительно третьего электрода – электрода сравнения. Потенциал рабочего электрода задается таким образом, что определяемое вещество вступит на нем в реакцию окисления или восстановления и при этом в ячейке протекает предельный диффузионный ток. По мере протекания электролиза определяемое вещество в ячейке расходуется, уменьшается его концентрация и, соответственно, уменьшается предельный диффузионный ток данной реакции до тех пор, пока все определяемое вещество в ячейке не будет израсходовано. При этом величина тока приобретает постоянное малое значение, что служит показателем завершения реакции. Убыль силы тока в процессе электролиза происходит по экспоненциальному закону, и электролиз заканчивают тогда, когда сила тока уменьшится до величины $\leq 0,01I_0$ при этом останется неизрасходованным менее 1% определяемого вещества.

При проведении электролиза важно чтобы на электродах не протекало побочных реакций, так как часть измеренного количества электричества будет израсходована на них, и это приведет к погрешностям. Показателем того, насколько выполняется это условие, служит величина *выхода по току* – η , численно равная отношению количества вещества прореагировавшего на электродах к количеству, рассчитанному по закону Фарадея. Для обеспечения 100% выхода по току необходимо, чтобы анализируемый раствор не содержал веществ, способных вступать в реакцию на рабочем электроде при том же потенциале, что и определяемое вещество.

Кулонометрическое титрование ведут при контролируемой силе тока. При этом в раствор добавляют вещество, из которого электрохимически получается некоторый промежуточный компонент, способный быстро и количественно реагировать с определяемым веществом. Например: при определении 8-оксихинолина титрованием электрогенерированным бромом подвергается электролизу раствор, содержащий определяемое вещество и КВг. При пропускании через раствор тока на аноде выделяется Br_2 , немедленно вступающий в реакцию с 8-оксихинолином, и поэтому свободный бром не появляется в растворе до тех пор, пока весь 8-оксихинолин в растворе не будет израсходован. Появление свободного брома будет свидетельствовать о достижении точки эквивалентности. Получаемая картина сходна с обычным титрованием, с той только разницей, что титрант не добавляется извне, а генерируется в ячейке. Также как и обычное титрование, кулонометрическое можно разделить по механизмам реакций на кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и титрование, основанное на реакции

комплексообразования. При кислотном-основном титровании в качестве вещества, генерирующего титрант (H^+ и OH^- ионы) используется вода. В этом случае в ячейку добавляют для увеличения проводимости раствора так называемый вспомогательный электролит, как правило, сульфат или реже хлорид щелочного металла, ионы которого не вступают в реакцию на электродах.

При проведении кулонометрического титрования также важно соблюдение условия 100% выхода по току.

Для индикации конечной точки титрования используются самые различные способы, как электрохимические – амперометрические и потенциометрические, так и фотоколориметрические.

Преимущества кулонометрического титрования:

- 1) не надо устанавливать титр рабочего раствора;
- 2) количество электричества может быть измерено с очень высокой точностью;
- 3) в качестве титранта могут быть использованы нестабильные вещества.

Благодаря двум первым перечисленным преимуществам кулонометрическое титрование является одним из наиболее точных аналитических методов. В ряде случаев с помощью кулонометрического титрования в сочетании с амперометрической индикацией КТТ удастся провести определения с погрешностью, не превышающей 0,1%.

3.4 Примеры решения расчетных задач

Пример 1. При прямом кулонометрическом определении серебра на его выделение из раствора было затрачено 9650 Кл. Определить массу осадка серебра, выделенного на серебряном кулонометре.

Решение:

При прохождении тока в электролитической ячейке на катоде осаждается металлическое серебро ($Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \downarrow$), масса которого определяется в соответствии с законом Фарадея:

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

где Q – количество электричества, затраченного на электропревращение вещества, Кл;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число электронов, участвующих в электропревращении вещества (в электродной реакции);

F – число Фарадея (96485 Кл/моль·эквивалент.)

При заданных условиях масса выделенного серебра составит:

$$m(\text{Ag}) = \frac{9650 \cdot 107,87}{1 \cdot 96485} = 10,79 \text{ (г)}$$

Пример 2. При кулонометрическом амперостатическом титровании аликвотной части (1/10 части) раствора HCl электрогенерируемыми ионами OH^- точка эквивалентности при токе $i = 10\text{mA}$ достигается за 5 минут (τ). Рассчитать массовое содержание HCl в анализируемом растворе.

Решение:

При электрогенерировании титранта (OH^- - ионов) было затрачено количество электричества (Q), равное:

$$Q = i \cdot \tau = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 60 = 3 \text{ (А·сек)} \equiv 3 \text{ (Кл)},$$

Согласно закону Фарадея на электропревращение 1 моль эквивалента вещества затрачивается $F=96500\text{Кл}$. Следовательно, на титрование 1/10 части раствора HCl количество затраченных электрогенерированных ионов OH^- равно:

$$n(\text{OH}^-) = Q/F = 3/96500 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Массовое содержание HCl во всем объеме анализируемого раствора, учитывая, что молярная масса эквивалента HCl в кислотно-основных реакциях равна ее молярной массе (M), составит:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{OH}^-) \cdot M(\text{HCl}) \cdot 10 = 3,1 \cdot 10^{-5} \cdot 36,5 \cdot 10 = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}$$

Пример 3. В каком интервале рН при кулонометрическом титровании $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора HCl необходимо зафиксировать конечную точку титрования, чтобы погрешность титрования не превышала $\pm 0,1\%$?

Решение:

0,1% от титруемой концентрации $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л HCl}$ составляет $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л HCl}$. Такой раствор (без учета влияния ионной силы) имеет рН = 6. Такой же избыток ионов OH^- в 0,1% будет достигаться при их концентрации $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$, т.е.

при $pOH = 6$ или при $pH = 14 - 6 = 8$. Таким образом, титрование раствора HCl с заданной погрешностью $\pm 0,1\%$ возможно только при фиксации конечной точки титрования в интервале pH от 6 до 8.

Пример 4. При кулонометрическом титровании 20мл раствора дихромата калия электрохимически генерируемыми ионами $Fe(II)$ на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 20 минут при силе тока 10,0 А. Найти массовое содержание в анализируемом растворе.

Решение:

При электрогенерировании титранта $Fe(II)$ было затрачено количество электричества равное

$$Q = i \cdot \tau = 10,0 \cdot 20 \cdot 60 = 12000 \text{ (Кл)}.$$

Согласно закону Фарадея, на электропревращение 1 моль эквивалента вещества затрачивается 96500 Кл. Следовательно, при титровании было затрачено количество $Fe(II)$, равное

$$n(Fe(II)) = \frac{Q}{F} = \frac{12000}{96500} = 0,124 \text{ (моль)}$$

Такое же количество вещества эквивалентов $K_2Cr_2O_7$ вступило в реакцию с титрантом. Формула эквивалента дихромата калия в реакции с $Fe(II)$ – $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ ($z = 6$;

$f_{\text{экв.}} = \frac{1}{6}$). Следовательно, массовое содержание $K_2Cr_2O_7$ равно:

$$m(K_2Cr_2O_7) = n(Fe) \cdot M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0,124 \cdot 49 = 6,08 \text{ (г)},$$

где $M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$ – молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ (г/моль) в редокс-реакции с $Fe(II)$.

Пример 5. Определить за какое время при электролизе раствора $FeCl_3$ выделится 0,1г железа при силе тока 5А?

Решение:

По закону Фарадея масса электропревращенного вещества определяется уравнением:

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

где M – молярная масса электропревращаемого вещества;

Q – количество электричества, затраченное на электропревращение вещества (Кл);

n – число электронов, участвующих в электродной реакции; ($\frac{M}{n}$ – молярная масса эквивалента электропревращаемого вещества);

F – число Фарадея, т.е. количество электричества, затраченное на электропревращение 1 моль эквивалента вещества.

Из приведенного уравнения получаем:

$$Q = \frac{m_{Fe} \cdot n \cdot F}{M_{Fe}},$$

но

$$Q = i \cdot \tau,$$

следовательно,

$$\tau = \frac{m_{Fe} \cdot n \cdot F}{M_{Fe} \cdot i} = \frac{0,1 \cdot 3 \cdot 96500}{55,85 \cdot 5} = 103,7 (\text{сек}) = \frac{103,7}{60} (\text{мин}) = 1,7 (\text{мин})$$

Пример 6. Значения предельного диффузионного тока i_x анализируемого раствора и раствора сравнения с концентрацией $c_{см.} = 1,2 \text{ мг/мл}$ составили, соответственно 1,2 мА и 2,4 мА. Чему равна концентрация анализируемого раствора (c_x), если объемы растворов одинаковы?

Решение:

Согласно уравнению Ильковича для анализируемого раствора получим:

$$i_x = K \cdot c_x,$$

а для стандартного раствора:

$$i_{см.} = K \cdot c_{см.}$$

Следовательно:

$$\frac{i_x}{i_{см.}} = \frac{c_x}{c_{см.}},$$

откуда:

$$c_x = c_{cm.} \cdot \frac{i_x}{i_{cm.}} = 1,2 \cdot \frac{1,2}{2,4} = 0,6 \text{ (мг/мл)}$$

Пример 7. При полярографическом определении методом добавок значения предельного диффузионного тока для анализируемого раствора i_x и того же раствора с добавкой определяемого вещества $i_{x+\text{доб.}}$ составили, соответственно 1,0мА и 2,5мА. Определить концентрацию анализируемого раствора c_x , если концентрация добавки в анализируемом растворе $c_{\text{доб.}}$ равна 5мг/мл.

Решение:

Неизвестную концентрацию анализируемого раствора вычисляют по формуле для метода добавок:

$$c_x = c_{\text{доб.}} \cdot \frac{i_x}{i_{x+\text{доб.}} - i_x} = 5 \cdot \frac{1}{2,5 - 1} = 3,3 \text{ (мг/мл)}$$

Пример 8. Значения потенциала хлорсеребряного электрода при концентрациях хлорид-ионов 100мкг/л и 200мкг/л составили, соответственно 3,0мВ и 6,0мВ. Определить концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе, если при тех же условиях измеренное значение потенциала составило 5мВ.

Решение:

По данным измерения потенциала (E) стандартных растворов с известной концентрацией (c) находим среднее значение коэффициента пропорциональности (k) зависимости $E=k \cdot c$:

$$k = \frac{\left(\frac{3}{100} + \frac{6}{200} \right)}{2} = 0,03 \text{ (мВ/мкг)}$$

Затем находим неизвестную концентрацию:

$$c_x = \frac{E_x}{k} = \frac{5}{0,03} = 166,6 \text{ (мкг/л)}$$

Пример 9. Раствор ионов $Fe(II)$ оттитрован потенциометрически раствором $KMnO_4$ до потенциала 0,85В. Какова степень оттитрованности (или % оттитрованности)

ионов $Fe(II)$, если стандартный потенциал системы $Fe(III)/Fe(II)$ при этих же условиях равен 0,77В, а потенциал в точке эквивалентности равен 1,4В.

Решение:

Поскольку значение потенциала в конечной точке титрования меньше, чем в точке эквивалентности ($0,85В < 1,4В$), то доминирующей системой будет система $Fe(III)/Fe(II)$.

Так как значения потенциалов заданы с учетом условий их измерения, влияние ионной силы раствора уже учтено. Поэтому в уравнении Нернста вместо активностей можно использовать равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм системы.

Уравнение Нернста для системы $Fe(III)/Fe(II)$ имеет вид:

$$E = E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + 0,059 \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}$$

Отсюда находим соотношение равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм железа:

$$0,059 \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} = E - E^0 = 0,85 - 0,77 = 0,08В$$

$$\lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} = \frac{0,08}{0,059} = 1,36$$

$$\text{или} \quad \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} = 22,9$$

обозначим $[Fe(II)] = x$, тогда $[Fe(III)] = c-x$

$$\text{и} \quad \frac{c-x}{x} = 22,9,$$

откуда $x = 0,0457 \cdot c$

т.е. в растворе осталось неоттитровано 4,57% $Fe(II)$.

3.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Электрохимические методы анализа»

1. На чем основано качественное и количественное определение веществ полярографическим методом?
2. В чем проявляется преимущество ртутного капающего электрода?
3. Характеристика полярографической волны (полярограммы).
4. Какие электроды применяются в полярографии?
5. Назовите методы индикации конечной точки потенциометрического титрования и их назначение
6. В чем выражаются преимущества и недостатки применения твердых электродов в вольтамперометрии?
7. В чем сущность потенциометрического титрования малых концентраций веществ по методу Грана?
8. Объясните назначение полярографического фона.
9. Как проводят потенциометрическое определение малых содержаний веществ прямой потенциометрией?
10. В чем различие между режимом электролитической ячейки и гальванического элемента в работе электрохимической ячейки?
11. В чем сущность кулонометрического титрования при постоянном токе?
12. Потенциал полуволны в полярографии и его практическое использование.
13. В чем сущность кулонометрического титрования веществ при постоянном (контролируемом) потенциале.
14. В чем сущность амперометрического титрования без индикатора. Кривые титрования.
15. Как проводят графическое определение высоты полярографической волны?
16. Что характеризует 100%-ный выход по току?
17. Что характеризует высота полярографической волны?
18. В каком случае используют неактивные (инертные) металлические электроды?
19. Как устраняют мешающее влияние растворенного в воде кислорода в полярографии?
20. В чем сущность амперометрического титрования с электроактивным индикатором, взаимодействующим с титруемым компонентом? Кривая титрования.
21. Что означает явление концентрационной поляризации в полярографии?
22. В чем сущность амперометрического титрования с электроактивным индикатором, взаимодействующим с титрантом? Кривая титрования.
23. В чем сущность потенциометрического титрования?

24. Охарактеризуйте электроды 1-го и 2-го рода. Как рассчитывают величину равновесного потенциала таких электродов?
25. Назовите ион-селективные (мембранные) электроды. Принцип их действия и назначение.
26. Почему концентрация полярографического фона должна значительно превышать концентрацию определяемого иона?
27. Какие требования предъявляют к химической реакции, используемой в кулонометрическом титровании?
28. На чем основано кулонометрическое титрование? Какое условие должно обязательно соблюдаться, чтобы при определении массы анализируемого вещества (иона) можно было использовать закон Фарадея?
29. Каким функциональным уравнением связаны предельный диффузионный ток и концентрация деполяризатора в полярографии?
30. В чем выражаются преимущества и недостатки ртутного каплюющего и твердых (в том числе металлических) электродов, применяемых в полярографии.
31. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?
32. Почему нельзя проводить кулонометрическое титрование в ячейке с неразделенной катодной и анодной частями?
33. В каком режиме работы используется электрохимическая ячейка при потенциометрическом титровании?
34. В чем состоит различие между активными и инертными металлическими электродами?
35. В каком режиме работы используется электрохимическая ячейка при кулонометрическом титровании?
36. Способы определения потенциала полуволны в полярографии.
37. В чем сущность полярографического определения веществ методом сравнения? Требования, предъявляемое к методу сравнения.
38. В чем сущность полярографического определения веществ методом добавок? Требования, предъявляемое к методу добавок.
39. Какой параметр используется в качественном полярографическом анализе?
40. В каких координатах строят кривую протолитического титрования по методу Грана?
41. Как предельный диффузионный ток зависит от концентрации деполяризатора?
42. Какой обмен с раствором происходит на поверхности мембранного электрода?
43. Какие индикаторные электроды применяют в амперометрическом титровании?

44. К какому типу электродов относится платина, погруженная в раствор, содержащий $Fe(II)$ и $Fe(III)$?
45. Что означает понятие поляризации электрода? Охарактеризуйте идеально поляризуемый и не поляризуемый электроды.
46. Какой количественной характеристикой является число Фарадея (96500 кулонов)?
47. Почему при кулонометрическом титровании катодная и анодная части электролитической ячейки должны быть разделены полупроницаемой перегородкой или электролитическим мостиком?
48. Почему при прямых и косвенных кулонометрических определениях необходим 100%-ный выход по току?
49. При каких условиях в вольтамперометрии предельный ток является диффузионным? Чем устраняют миграционную (электростатическую) составляющую тока?
50. Почему возможности прямой кулонометрии имеют ограничения?
51. Что является аналитическим сигналом при количественном вольтамперометрическом определении веществ?
52. Как изменится потенциал платинового электрода в растворе смеси $Fe(II)$ и $Fe(III)$ при добавлении в раствор сульфат-ионов, образующих комплексы с $Fe(III)$?
53. В каких реакциях стеклянный электрод является индикаторным?
54. В чем преимущество амперометрического титрования перед титрованием с визуальным индикатором?
55. Какие факторы, кроме потенциала полуволны, необходимо учитывать при качественной идентификации веществ вольтамперометрическим методом по полярографическим спектрам?

4 Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы применяют как самостоятельные методы анализа, так и в комбинации с другими методами при разделении сложных многокомпонентных смесей.

Хроматография – это динамический сорбционный метод, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижная, а другая – подвижная, непрерывно перемещающаяся вдоль неподвижной фазы.

В качестве неподвижной фазы используют либо твердый сорбент, либо жидкость на поверхности твердого носителя. Подвижная фаза – это жидкость или газ (парогазовая смесь), называемая элюентом. Поток жидкости или газа, прошедшего слой неподвижной фазы, называют элюатом. При этом в случае

жидкой подвижной фазы хроматографию называют жидкостной, а когда подвижной фазой является газ – газовой.

Завершенный процесс хроматографии на бумаге или в тонком слое сорбента так же, как и графическое изображение распределения веществ в элюате называют хроматограммой [12].

Классификация хроматографических методов многоплановая, но чаще всего методы классифицируют по механизму взаимодействия сорбента и сорбата – вещества, которое взаимодействует с сорбентом.

Различают следующие виды хроматографии:

- распределительную хроматографию, основанную на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной фазах;
- ионообменную, основанную на разной способности веществ к ионному обмену;
- адсорбционную, основанную на различии адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- адсорбционно-комплексобразовательную, основанную на различной устойчивости координационных соединений в фазе или на поверхности сорбента.
- осадочную, основанную на различии растворимости образующихся осадков.

По технике выполнения выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках с сорбентом, и *плоскостную*, когда разделение компонентов проводится на специальной бумаге или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

В зависимости от способа перемещения анализируемой смеси вдоль слоя неподвижной фазы различают *элюентную*, *вытеснительную* и *фронтальную* хроматографию.

– элюентная (или проявительная) хроматография заключается в том, что хроматографируемые вещества переносятся через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы – элюента, сорбирующегося слабее любого из веществ разделяемой смеси. На выходе из слоя неподвижной фазы разделенные вещества размещаются зонами в потоке элюата, в промежутке между которыми выходит чистый элюент.

– вытеснительный метод хроматографии заключается в вытеснении сорбированных компонентов разделяемой смеси потоком подвижной фазы – вытеснителя, сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси. При этом образуются отдельные зоны, располагающиеся в порядке возрастания сорбируемости компонентов. Большой интерес представляет так называемое

ступенчатое или селективное элюирование, когда для каждого иона (или группы ионов) применяются специфические селективные элюенты.

– во фронтальном методе смесь непрерывно пропускают через слой неподвижной фазы, при этом образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов в порядке возрастания их сорбируемости.

Для описания колоночного варианта хроматографического процесса хроматограмму выражают в виде выходной кривой, т.е. кривой зависимости свойства потока элюата в виде концентрации элюата или пропорциональной ей величины от объема элюата или времени его прохождения.

Хроматограммы подразделяются на дифференциальные, показывающие мгновенное значение какого-либо свойства потока подвижной фазы в определенный промежуток времени, и интегральные, показывающие суммарное значение того же свойства подвижной фазы за определенный промежуток времени.

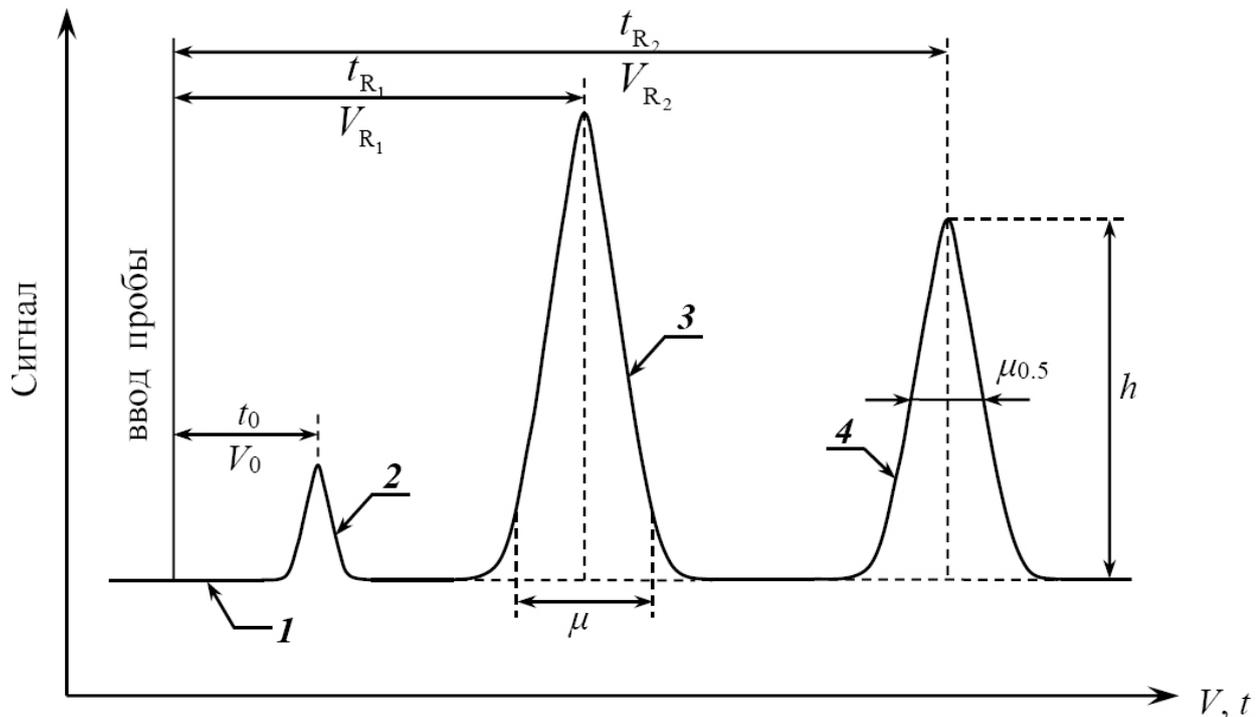


Рисунок 32. Принципиальный вид дифференциальной хроматограммы

h – высота пика; μ – ширина пика; $t_{R1}(V_{R1})$ и $t_{R2}(V_{R2})$ – время удерживания (объем удерживания) определяемых; компонентов R_1 и R_2 соответственно; t – время; V – объем элюата; 1 – нулевая линия; 2 – пик несорбирующегося вещества; 3 и 4 – пики разделяемых веществ.

Величина $t^0(V_0)$ – время (объем) удерживания несорбирующегося компонента, которое равно фактическому пребыванию сорбирующегося компонента в подвижной фазе. Поэтому правильнее пользоваться приведенным временем (объемом) удерживания t'_{R1} и t'_{R2} компонентов R_1 и R_2 в неподвижной фазе.

$$t'_{R1} = t_{R1} - t_0 \quad \text{и} \quad t'_{R2} = t_{R2} - t_0;$$

$$V'_{R1} = V_{R1} - V_0 \quad \text{и} \quad V'_{R2} = V_{R2} - V_0.$$

Распределение ионов между фазами характеризуют коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{C_H}{C_{II}} \quad (77)$$

где c_H и c_{II} – общие аналитические концентрации всех форм хроматографируемого вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Приведенный объем удерживания вещества V'_R связан с коэффициентом распределения и объемом неподвижной фазы соотношением:

$$V'_R = DV_H \quad (78)$$

где V_H – объем неподвижной фазы.

Для характеристики полноты разделения компонентов используют коэффициент селективности α :

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} = \frac{D_2}{D_1} \quad (79)$$

В плоскостном варианте хроматографии в качестве характеристики удерживания используют относительную скорость передвижения R_f хроматографической зоны, определяемую отношением расстояния l , пройденным зоной компонента, к расстоянию L , пройденным фронтом подвижной фазы за тот же промежуток времени, т.е.:

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (80)$$

4.1. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография – это динамический метод разделения смесей, основанный на распределении компонентов смеси между раствором и ионообменником (или ионитом). Ионообменники поглощают из раствора положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов того же знака ионообменника.

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты, когда происходит обмен катионов, и аниониты, когда происходит обмен анионов.

Ионообменники состоят из полимерной матрицы (каркаса) R и ионогенных активных групп: $-SO_3^-H^+$, $-COO^-H^+$, $-NH_3^+OH^-$, OH^- , $-SO_3^-Na^+$ и т.п.

В общем виде химические формулы ионообменников можно записать следующим образом:



Здесь функциональные группы $-SO_3^-$; $-COO^-$; $-NH_3^+$ зафиксированы на полимерном каркасе, а противоионы H^+ и OH^- подвижны и могут обмениваться на другие ионы с зарядом того же знака. Реакцию ионного обмена можно записать как обычную химическую гетерогенную реакцию. Так, для реакций катионного обмена:



Аналогично и для анионного обмена:



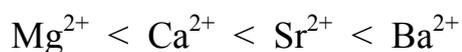
Ионный обмен зависит от химической природы ионогенных групп и свойств анализируемого раствора, т.е. от pH среды, природы поглощаемых ионов и концентрации раствора.

По своим химическим свойствам, а, следовательно, и по поведению в водных растворах иониты подразделяются на сильнокислотные (или сильноосновные) и слабокислотные (слабоосновные). Их способности к ионному обмену в водных растворах полностью определяются поведением функциональных ионогенных групп.

Сильнокислотные ионогенные группы ($-SO_3H$) хорошо ионизируются и практически не протонируются в водных растворах и обладают способностью к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Слабокислотные ионогенные группы ($-COOH$, OH) ионизируются слабо, а в кислых растворах сильно протонируются, поэтому они способны к ионному обмену только в щелочных средах и незначительно в нейтральных.

Сильноосновные аниониты так же способны поглощать анионы в широком интервале pH раствора, а слабоосновные – только в кислых средах.

Экспериментально установлены ряды селективности ионов по отношению к ионообменникам. Так, при низких концентрациях раствора на сильнокислотных катионитах ионы с одинаковым зарядом сорбируются в такой последовательности:



Для ионов разных зарядов сорбируемость, как правило, увеличивается в порядке возрастания заряда:



От ионообменной хроматографии следует отличать обычный ионный обмен, когда ионообменником поглощается только один заряженный ион из смеси, содержащей нейтральные молекулы или ионы противоположного знака заряда. Ионообменники обладают следующими характеристиками, описывающими их обменную емкость:

- **ПОЕ** – полная обменная емкость характеризуется количеством миллиэквивалентов ионогенных групп на 1 грамм воздушно-сухого ионита или на 1 миллилитр набухшего;
- **СОЕ** – статическая обменная емкость характеризуется количеством миллиэквивалентов поглощенного иона в статических условиях на единицу массы или объема.

Всегда $СОЕ < ПОЕ$.

- **ДОЕ** – динамическая (или рабочая) обменная емкость характеризуется количеством миллиэквивалентов поглощенных ионов в динамических условиях до проскока поглощаемого иона на выходе из колонки.

- **ПДОЕ** – полная динамическая обменная емкость характеризуется количеством поглощенных ионов в динамических условиях при полном насыщении сорбента, когда концентрации ионов на выходе из колонки становятся такими же, как и на входе в нее.

В качестве классического примера использования ионообменной хроматографии можно привести определение суммарного содержания катионов или анионов в растворе или анализ растворов чистых солей.

При пропускании через катионит в H^+ форме раствора, например, соли натрия, в результате ионообменного процесса



в растворе появляется эквивалентное количество ионов H^+ . Концентрация ионов H^+ в этом растворе может быть определена титрованием и, таким образом, найдена концентрация Na^+ в исходном растворе.

Большое значение имеет процесс деминерализации воды. Вода, содержащая различные соли, обрабатывается одновременно катионитом в H^+ форме и анионитом в OH^- форме



Сдвигая равновесие ионного обмена до полного извлечения ионов из раствора можно добиться получения чистой дистиллированной воды.

4.2 Осадочная хроматография

Осадочная хроматография основана на образовании осадков различной растворимости. Осадочные хроматограммы можно получать либо в колонках, либо на бумаге, либо методом ТСХ (тонкослойной хроматографии). В качестве носителей в осадочной хроматографии используются высокодисперсные пористые вещества, способные удерживать на своей поверхности как осадитель, так и образующиеся при хроматографировании осадки.

Чаще всего в колоночной осадочной хроматографии применяют следующие носители: оксид алюминия, силикагель, крахмал, активированный уголь, кизельгур, иониты.

Носитель должен обладать оптимальной сорбционной способностью. Оптимальный размер зерен носителя – $0,1 \div 0,02$ мм. В качестве носителей в осадочной хроматографии применяют неорганические и органические вещества, образующие с разделяемыми ионами малорастворимые осадки. В качестве осадителей применяют: NaI , Na_2S , Ag_2SO_4 , 8-оксихинолин и др.

Бумажная осадочная хроматография применяется для количественного определения органических и неорганических веществ, образующих в порах бумаги, пропитанной осадителем, малорастворимые соединения.

Растворы анализируемых компонентов наносят капилляром на стартовую линию бумаги и получают круговые хроматограммы. Затем бумагу проявляют, и проявитель, поднимаясь вдоль волокон бумаги, увлекает не вступившие в реакцию с осадителем частицы определяемых ионов. В результате на проявленной хроматограмме осадки определяемых компонентов образуют зоны в виде пиков. Осадки по возможности выбирают окрашенными. Для бесцветных осадков применяют дополнительный проявитель, позволяющий получить окрашенный пик.

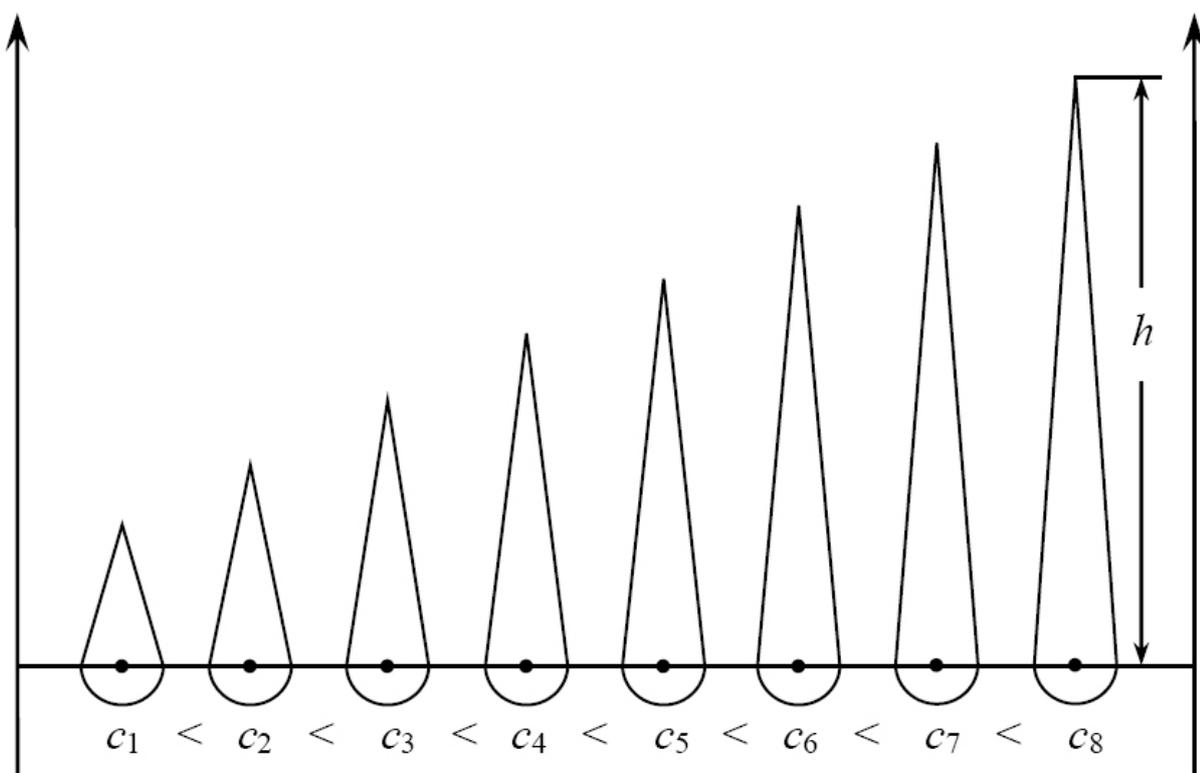


Рисунок 33. Вид хроматограммы, полученной по результатам бумажной хроматографии (h – высота пика; c_i – концентрации растворов)

Эмпирически установлено, что площадь пика пропорциональна концентрации иона, образующего осадок на бумаге. Если пренебречь площадью

полуокружности под стартовой линией, то в первом приближении площадь пиков над стартовой линией характеризуется площадью треугольника, площадь которого, как известно, пропорциональна высоте h при одинаковых основаниях, что и является аналитическим сигналом в этом методе. Если образуются несколько осадков, то пики компонентов располагаются один над другим в порядке возрастания растворимости осадков (h_1 и h_2). Сравнивая высоты пиков на хроматограмме стандартных растворов с известной концентрацией и неизвестной одним из методов находят неизвестную концентрацию, а зная объем пробы, можно найти и неизвестное содержание определяемых компонентов. Чаще всего используют метод градуировочного графика $h=f(c)$.

4.3 Газовая и газо-жидкостная хроматография

Различают газо-адсорбционную хроматографию (ГАХ), где неподвижной фазой является твердое тело (адсорбент) и газо-жидкостную (ГЖХ), в которой неподвижной фазой является жидкость, которая нанесена тонким слоем на поверхность твердого (инертного) носителя. Подвижной фазой в обоих случаях является газ.

В газо-адсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью ($10 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы, т.е. концентрирование их на поверхности раздела твердой и газообразной фаз, происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющее электростатическую природу. Возможно образование водородной связи, причем вклад этого вида взаимодействия в удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростом температуры.

Для аналитической практики важно, чтобы при постоянной температуре количество адсорбированного вещества на поверхности было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе.

В качестве адсорбентов для ГАХ используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия.

В аналитической практике чаще используют метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Это связано с большим разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы, с линейностью изотермы распределения (адсорбции) в более широкой области концентраций, что позволяет работать с большими пробами, и получения воспроизводимых по эффективности колонок. Различают жидкие фазы трех типов: неполярные, умеренно полярные и полярные. Также различают газо-адсорбционную хроматографию, где неподвижной фазой является твердое тело, и газо-жидкостную, в которой неподвижной фазой является жидкость на поверхности твердого носителя. Подвижной фазой в обоих случаях является газ и пары разделяемых веществ.

Принципиальная схема газо-жидкостной хроматографии представлена на рисунке 34:



Рисунок 34. Принципиальная схема газо-жидкостной хроматографии

Сначала микрошприцем вводят в испаритель индивидуальные вещества (стандарты), наличие которых предполагается в анализируемой смеси, а затем при тех же условиях вводят пробу анализируемой смеси. Пары веществ с потоком инертного газа-носителя проходят через колонку с поглотителем (адсорбентом) и поглощаются в колонне, а газ-носитель свободно выходит из колонки и попадает на детектор. Через некоторое время, называемое временем удерживания, из колонки выходят (десорбируются) и поглощенные адсорбентом компоненты и так же попадают на детектор. В качестве детектора чаще других применяется детектор на основе изменения теплопроводности (катарометр). Принцип действия катарометра состоит в следующем: на выходе из колонки имеется две камеры-ячейки – камера сравнения и рабочая камера. В каждой камере находятся по плечу моста сопротивлений. Когда в колонку ничего не введено, в обеих камерах проходит чистый газ-носитель, газовый состав камер одинаковый, теплопроводность одинаковая, сопротивление плеч моста так же одинаковые, и мост находится в сбалансированном состоянии и регистрируемый ток равен нулю.

При вводе в колонку компонентов до тех пор, пока они удерживаются на поглотителе, через обе камеры по-прежнему идет только чистый газ-носитель и регистрируемый сигнал (ток) так же равен нулю. Через некоторое время, называемое временем удерживания, газ-носитель начинает десорбировать компоненты из поглотителя в рабочую камеру детектора, газовый состав камер становится неодинаковым, мост сопротивлений выходит из баланса и в системе регистрации появляется ток. Когда компонент полностью выходит в рабочую камеру, ток достигает максимальной величины.

При удачном сочетании химической природы разделяемых компонентов, адсорбента-поглотителя и газа-носителя компоненты имеют различные значения времени удерживания и хорошо разделяются. На хроматограмме это выглядит следующим образом:

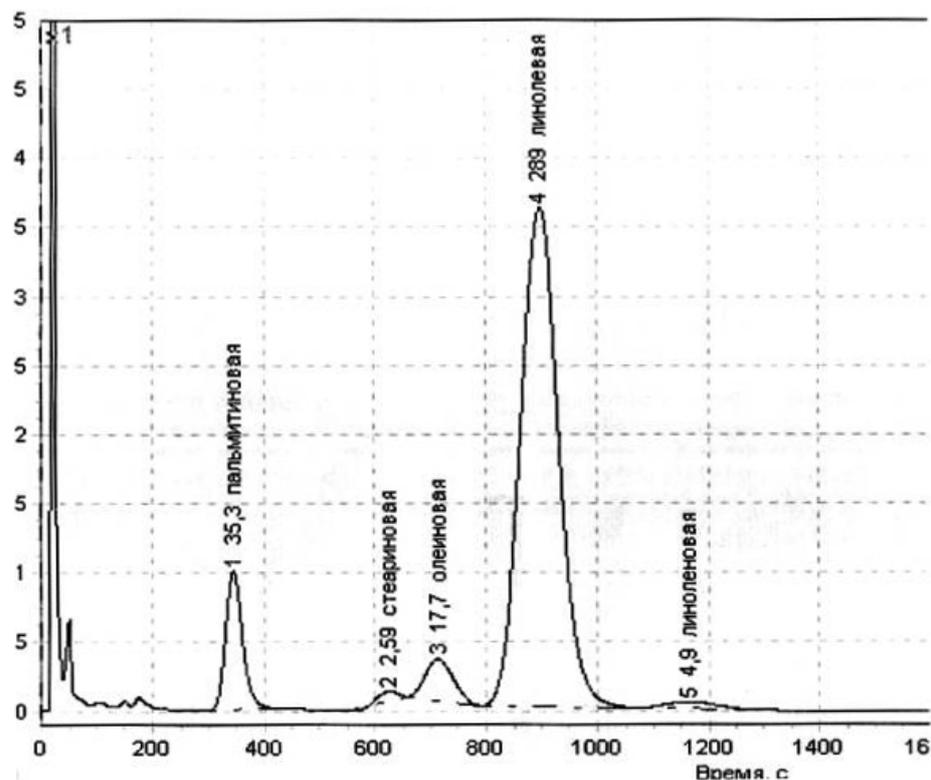


Рисунок 35. Вид хроматограммы, смеси непредельных кислот, полученной по результатам газо-жидкостной хроматографии

Качественная идентификация компонентов осуществляется по времени удерживания компонентов и стандартов на хроматограмме, полученной в одинаковых условиях.

При количественных определениях используют, в основном, два метода: метод нормировки и метод внешних стандартов.

Метод нормировки

Этот метод используют для определения относительного содержания каждого из компонентов в анализируемой смеси. Для этого измеряют условную площадь пика каждого компонента (S_x) и по отношению этой площади к сумме площадей всех пиков находят неизвестное относительное содержание каждого компонента:

$$C_x = \frac{S_x}{\sum_i S_{xi}} \times 100, \% \quad (81)$$

Площадь пика рассчитывают, как площадь треугольника. Если пик очень острый или, наоборот, на вершине наблюдается плавное изменение сигнала, то условную площадь рассчитывают как произведение времени выхода компонента на высоту в максимальной точке и тогда:

$$C_x = \frac{t_x h_x}{\sum_i t_i h_i} \times 100, \% \quad (82)$$

Для определения абсолютного содержания применяют метод внешних стандартов. Готовят два раствора определяемого компонента с разной, но известной концентрацией. Затем вводят одинаковые объемы этих стандартов и пробы в хроматограф. Получают хроматограмму, измеряют площади пиков и одним из методов находят неизвестную концентрацию, например по градуировочному графику или методом сравнения.

4.4 Примеры решения расчетных задач

Пример 1. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов A , B , и E составило, соответственно 3см, 5см, и 8см. Высота пиков на хроматограмме для всех компонентов одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов в анализируемой смеси.

Решение:

При заданных условиях условную площадь каждого пика на хроматограмме вычисляют как произведение $h \cdot t_i$:

$$s_A = 3 \cdot h$$

$$s_B = 5 \cdot h$$

$$s_E = 8 \cdot h$$

Относительное содержание каждого из компонентов в смеси находят по отношению площади соответствующего пика к суммарной площади всех пиков на хроматограмме

$$c_A = \frac{s_A \cdot 100}{\sum s} = \frac{3 \cdot 100}{16} = 18,75\%$$

$$c_B = \frac{s_B \cdot 100}{\sum s} = \frac{5 \cdot 100}{16} = 31,25\%$$

$$c_E = \frac{s_E \cdot 100}{\sum s} = \frac{8 \cdot 100}{16} = 50,0\%$$

Пример 2. При количественном определении методом газовой хроматографии были использованы внешние стандарты, содержащие 2мг/мл и 5мг/мл определяемого вещества, площадь пиков которых на хроматограмме составила, соответственно $s_1 = 10\text{см}^2$ и $s_2 = 24\text{см}^2$. Определить концентрацию c_x этого вещества в анализируемой пробе, если при том же объеме введения пробы в испаритель хроматографа площадь пика составила $s_x = 18\text{см}^2$.

Решение:

При одинаковых объемах всех вводимых проб в хроматограф площадь пика прямопропорциональна концентрации десорбирующегося элемента:

$$s = k \cdot c$$

Сначала определяют среднее значение коэффициента пропорциональности k по внешним стандартам:

$$k = 0,5 \left(\frac{s_1}{c_1} + \frac{s_2}{c_2} \right) = 0,5 \left(\frac{10}{2} + \frac{24}{5} \right) = 4,9 \text{ (см}^2 \cdot \text{мл/мг)}$$

затем находят неизвестную концентрацию c_x :

$$c_x = \frac{s_x}{k} = \frac{18}{4,9} = 3,67 \text{ (мг/мл)}$$

Пример 3. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания (t') на хроматограмме первого компонента составило $t'_1 = 5$ см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно, $D_1 = 15$ и $D_2 = 25$. Найти приведенное время удерживания t'_2 второго компонента.

Решение:

Из выражения для коэффициента селективности α находим:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{t'_1}{t'_2}$$

Или
$$t'_2 = \frac{t'_1 \cdot D_2}{D_1} = \frac{5 \cdot 25}{15} = 8,3 \text{ (см)}$$

Пример 4. Приведенное время удерживания (t') стандартных веществ A , B и C на хроматограмме составляет, соответственно, 5 см, 10 см и 15 см. Время выхода (t_0) индифферентного компонента на хроматограмме составило 10 см, а компонента пробы $t = 20$ см. Какой компонент содержится в пробе?

Решение:

Приведенное время удерживания (t') рассчитывают следующим образом:

$$t' = t - t_0$$

для определяемого компонента имеем:

$$t' = 20 - 10 = 10 \text{ см}$$

Такое же значение приведенного времени удерживания имеет стандартное вещество B , следовательно, в анализируемой пробе содержится компонент B .

4.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Хроматографические методы анализа»

1. Тонкослойная хроматография. Сущность и назначение.
2. Сущность хроматографии и классификация хроматографических методов.
3. Колоночная хроматография. Сущность и назначение. Характеристика хроматографической колонки с помощью теории «теоретических тарелок».
4. Определение абсолютного содержания веществ методом газовой хроматографии.
5. Ионообменная хроматография. Характеристика химических и сорбционных свойств ионитов, применяемых в ионообменной хроматографии.
6. Определение относительного содержания веществ в анализируемой смеси методом газовой хроматографии.
7. Дифференциальная хроматограмма и ее характеристика.
8. Какие аналитические сигналы используют в газовой хроматографии для качественной идентификации и количественного определения веществ?
9. Элюэнтная (проявительная) хроматография. Сущность и назначение. Понятие о ступенчатом (селективном) элюировании.
10. Газовая и газо-жидкостная хроматография. Сущность и назначение.
11. Бумажная осадочная хроматография. Сущность и назначение.
12. Характеристика и математическое описание хроматографических параметров: коэффициент перемещения, коэффициент распределения, коэффициент селективности.
13. Теоретические критерии последовательности расположения зон осадков определяемых компонентов на хроматограмме в бумажной осадочной хроматографии. В каком случае таким критерием может служить произведение растворимости осадка?
14. Как рассчитывают условную площадь хроматографического пика на хроматограмме в газовой хроматографии?

5. Варианты для выполнения контрольной работы по физико-химическим методам анализа

Выбор варианта контрольной работы проводится по первой букве фамилии и по последней цифре номера зачетной книжки студента. Если последняя цифра номера зачетной книжки нечетная, следует выполнять вариант с цифрой «1», если последняя цифра номера зачетной книжки четная, следует выполнять вариант с цифрой «2». Если последняя цифра в зачетной книжке «0» (ноль), то следует выбирать вариант с цифрой «2».

Образец оформления титульного листа контрольной работы приведен в приложении.

Вариант А1

1. При фотометрическом определении железа были получены параллельные значения массы (в мг): 0,30; 0,33; 0,27; 0,29; и 0,31. Вычислить относительное стандартное отклонение s_r найденной массы железа $m(Fe)$.
2. Теоретическая основа атомно-эмиссионного спектрального анализа
3. Минимальная определяемая концентрация прямого люминесцентного метода и влияние на нее различных факторов.
4. При прямом кулонометрическом определении меди на медном кулонометре было выделено 3,293г меди. Определить какое количество электричества было затрачено на выделение этой массы меди из раствора медного купороса?
5. Как проводят потенциометрическое определение малых содержаний веществ прямой потенциометрией?
6. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания на хроматограмме первого компонента составило 5см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно 20 и 30. Найти приведенное время удерживания второго компонента.
7. Теоретические критерии последовательности расположения зон осадков определяемых компонентов на хроматограмме в бумажной осадочной хроматографии. В каком случае таким критерием может служить произведение растворимости осадка?

Вариант А2

1. Рассчитать содержание Pb и Bi в смеси по светопоглощению водных растворов комплексонов этих металлов при 240 и 365 нм. Значения оптической плотности раствора смеси комплексонов Pb и Bi , измеренной в кювете с толщиной 3см, равны соответственно $A_{240} = 0.87$ и $A_{365} = 1.24$. Общий объем фотометрируемого раствора составляет 50мл. Значения молярных коэффициентов поглощения равны:

	$\epsilon_{Pb-ЭДТА}$	$\epsilon_{Bi-ЭДТА}$
$\lambda = 240\text{нм}$	8900	2800
$\lambda = 365\text{нм}$	900	9900

2. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в атомно-абсорбционном анализе.
3. Сущность явления люминесценции, виды люминесценции. Краткая характеристика.
4. При кулонометрическом титровании $1 \cdot 10^{-3}\text{М}$ раствора HCl конечная точка титрования была зафиксирована при $pH = 4$. С какой погрешностью проведено титрование?
5. Потенциал полуволны в полярографии и его практическое использование.
6. Приведенное время удерживания стандартных веществ A , B , и C на хроматограмме составляет, соответственно, 6, 12 и 18см. При анализе пробы время выхода индифферентно-

го компонента на хроматограмме составило 6см, а компонента пробы – 18см. Какой компонент содержится в пробе?

7. Элюентная (проявительная) хроматография. Сущность и назначение. Понятие о ступенчатом (селективном) элюировании.

Вариант Б1

1. Рассчитать минимальное определяемое содержание (в мкг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой при толщине поглощающего слоя 5см и минимальном объеме окрашенного раствора 15мл. Молярный коэффициент поглощения ϵ_λ равен $4 \cdot 10^3$, а минимальная оптическая плотность, измеряемая фотоколориметром, составляет 0.01.
2. Источники резонансного излучения, используемые в атомно-абсорбционном анализе.
3. Назначение и правила выбора светофильтров в фотометрических методах анализа.
4. Навеску руды, массой 1,2750 г, содержащей кадмий растворили в кислоте и за 8 минут при силе тока 1,1 А выделили кадмий на электроде. Приняв выход по току равным 100%, определить массу выделенного кадмия и массовую долю сульфата кадмия в руде.
5. Что характеризует высота полярографической волны?
6. Приведенное время удерживания стандартных веществ *A*, *B*, и *C* на хроматограмме составляет, соответственно, 4, 8 и 22 см. При анализе пробы время выхода индифферентного компонента на хроматограмме составило 4см, а компонента пробы – 22 см. Какой компонент содержится в пробе?
7. Газовая и газо-жидкостная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Б2

1. Рассчитать определяемый минимум фотометрического определения *Fe*(III) с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Толщина поглощающего слоя 5см, минимальный объем окрашенного раствора в кювете составляет 15мл, минимальное значение оптической плотности, измеряемое прибором $A_{\text{мин}} = 0.01$. Среднее значение молярного коэффициента поглощения ϵ_λ комплекса равно $4 \cdot 10^3$
2. Источники возбуждения, применяемые в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Их характеристика.
3. Виды колебаний в инфракрасной области и их характеристика.
4. При полярографическом определении методом добавок значения предельного диффузионного тока для исследуемого раствора и того же раствора с добавкой составили 1,05 и 1,25 мкА, соответственно. Определить концентрацию исследуемого раствора, если концентрация добавки в растворе равна 2мг/мл.
5. В чем сущность потенциометрического титрования малых концентраций веществ по методу Грана?
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 3, 5, и 8см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. В чем сущность работ М.С. Цвета, открывшего хроматографический анализ?

Вариант В1

1. 20мл раствора соли меди титруют $1 \cdot 10^{-5}$ М раствором реагента *R*, образующим с ионами *Cu* комплекс CuR_3 . Эквивалентный объем реагента-титранта составил 4.8мл. Вычислить содержание меди в титруемом растворе.
2. Методы определения концентрации в атомно-абсорбционном анализе.
3. Прямые люминесцентные методы анализа. Сущность методов.
4. Навеску руды, массой 1,400 г, содержащей кадмий растворили в кислоте и за 8 минут при силе тока 800 мА выделили кадмий на электроде. Приняв выход по току равным 100%, определить массу выделенного кадмия и массовую долю хлорида кадмия в руде.

5. Как проводят потенциометрическое определение малых содержаний веществ прямой потенциометрией?
6. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания на хроматограмме первого компонента составило 4 см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно 20 и 30. Найти приведенное время удерживания второго компонента.
7. Какие существуют способы классификации хроматографических методов анализа?

Вариант В2

1. Каким минимальным значением молярного коэффициента ϵ_λ должно обладать фотометрируемое соединение, чтобы оптическая плотность раствора в кювете с толщиной слоя 1 см при концентрации 0.01 мг/мл составила не менее 0.3?
2. Косвенные методы люминесцентного определения веществ.
3. Возможности использования инфракрасной спектроскопии для идентификации неорганических соединений.
4. При полярографическом определении методом добавок значения предельного диффузионного тока для исследуемого раствора и того же раствора с добавкой составили 1,05 и 1,29 мкА, соответственно. Определить концентрацию исследуемого раствора, если концентрация добавки в растворе равна 2,4 мг/мл.
5. Потенциометрическое титрование по кислотно-основному механизму, примеры. Способы нахождения конечной точки титрования.
6. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания на хроматограмме первого компонента составило 10 см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно 25 и 35. Найти приведенное время удерживания второго компонента.
7. Сущность хроматографических методов анализа и их классификация

Вариант Г1

1. Рассчитать относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения, если абсолютная погрешность пропускания постоянна и составляет 0,6%, измерение происходит в кюветах с толщиной $1,00 \pm 0,01$ см, а коэффициент поглощения определен с относительно погрешностью 2% .
2. Минимальная определяемая концентрация прямого люминесцентного метода и влияние на нее различных факторов.
3. Прямые и косвенные фотометрические методы. Привести примеры в общем виде.
4. Определить за какое время при электролизе раствора $FeCl_3$ выделится 0,19 г железа, если ток равен 2,5 А?
5. На чем основано качественное и количественное определение веществ полярографическим методом?
6. Время выхода компонентов, регистрируемое на хроматограмме составляет, соответственно, 3, 6, и 10 см. Высоты пиков первых 2-х компонентов одинаковы и в 2 раза больше, чем третьего. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Ионообменная хроматография. Химические и емкостные характеристики ионитов.

Вариант Г2

1. Вычислить молярный коэффициент поглощения соединения меди, если оптическая плотность раствора этого соединения, содержащего 0.24 мг меди в 250 мл при толщине слоя кюветы 2 см равна 0.14.
2. Правило Стокса-Ломмеля.
3. Краткая характеристика инфракрасных спектров поглощения. Их отличие от электронных спектров поглощения.

4. При потенциометрическом титровании раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,01M раствора HCl составил 5 мл. Определить массовое содержание Na_2CO_3 в титруемом растворе.
5. Классификация кулонометрических методов. Примеры определения кулонометрическим методом.
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 3, 7, и 11 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Осадочная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Д1

1. Рассчитать минимальное значение коэффициента распределения, обеспечивающего извлечение экстрагируемого соединения из 100 мл водного раствора объемом в 10мл органического растворителя на 99% при однократной экстракции.
2. Квантовый и энергетический выход люминесценции, их взаимосвязь.
3. Источники инфракрасного излучения. Их достоинства и недостатки, использование в аналитических приборах.
4. При потенциометрическом титровании раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,1734 M раствора HCl составил 3,250 мл. Определить массовое содержание Na_2CO_3 в титруемом растворе.
5. Классификация электрохимических методов анализа.
6. При количественном определении в газовой хроматографии были использованы внешние стандарты, содержащие 3 мг/л и 7 мг/л определяемого вещества, площадь пиков которых на хроматограмме составила, соответственно, 9 и 22см². Определить концентрацию этого вещества в анализируемой пробе, если при том же объеме введения пробы в испаритель хроматографа площадь пика составила 18 см².
7. Тонкослойная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Д2

1. Раствор, содержащий светопоглощающие комплексы Cu и Ni фотометрируют при двух длинах волн λ_1 и λ_2 . Оптические плотности раствора при этих длинах волн в кювете с толщиной слоя 1см равны соответственно $A_{\lambda_1}=0.45$ и $A_{\lambda_2}=0.25$. Молярные коэффициенты поглощения компонентов (в л·моль⁻¹·см⁻¹) равны: $\epsilon_{Cu(\lambda_1)}=2 \cdot 10^4$; $\epsilon_{Cu(\lambda_2)}=1 \cdot 10^3$; $\epsilon_{Ni(\lambda_1)}=5 \cdot 10^3$ и $\epsilon_{Ni(\lambda_2)}=1 \cdot 10^4$. Рассчитать концентрации Cu и Ni в фотометрируемом растворе.
2. Возможности использования люминесценции для качественной идентификации веществ.
3. Применение органических растворителей в фотометрическом анализе, их назначение.
4. Определить за какое время при электролизе раствора $FeCl_3$ выделится 0,1г железа, если ток равен 4А?
5. Классификация потенциометрических методов анализа.
6. Время выхода компонентов, регистрируемое на хроматограмме составляет, соответственно, 4, 8, и 12 см. Высоты пиков первых 2-х компонентов одинаковы и в 2 раза больше, чем третьего. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Бумажная осадочная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Е1

1. Рассчитать относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения, если абсолютная погрешность пропускания постоянна и составляет 0,6%, измерение происходит в кюветах с толщиной $1,00 \pm 0,01$ см, а коэффициент поглощения определен с относительно погрешностью 2% .

2. Люминесцентное определение концентрации веществ методом сравнения. Ограничения метода.
3. Характеристики чувствительности фотометрических методов.
4. При полярографическом определении методом добавок значения предельного диффузионного тока для исследуемого раствора и того же раствора с добавкой составили 0,89 и 1,37 мкА, соответственно. Определить концентрацию исследуемого раствора, если концентрация добавки в растворе равна 1,8 мг/мл.
5. Электроды 2 рода, уравнение для расчета равновесного потенциала, примеры.
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 1, 4, и 9 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Распределительная хроматография. Сущность, назначение. Возможные варианты.

Вариант Е2

1. Рассчитать минимальное определяемое содержание (в мкг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой при толщине поглощающего слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения ϵ_{λ} равен $4 \cdot 10^3$, а минимальная оптическая плотность, измеряемая фотоколориметром, составляет 0.01.
2. Что представляет собой резонансная люминесценция? Чем обусловлено антистоксово свечение?
3. Приемники инфракрасного излучения.
4. Определить за какое время при электролизе раствора $FeCl_3$ выделится 0,05 г железа, если ток равен 3500 мА?
5. Электроды 1 рода, уравнение расчета равновесного потенциала, примеры.
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 2, 6, и 11 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Дифференциальная хроматограмма и ее характеристика.

Вариант Ж1

1. Рассчитать относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения, если абсолютная погрешность пропускания постоянна и составляет 0,3%, измерение происходит в кюветах с толщиной $5,00 \pm 0,01$ см, а коэффициент поглощения определен с относительно погрешностью 1,5%.
2. Чувствительность люминесцентных методов анализа и факторы ее определяющие.
3. Основной закон светопоглощения и его применение в фотометрическом анализе.
4. При полярографическом определении методом добавок значения предельного диффузионного тока для исследуемого раствора и того же раствора с добавкой составили 1,03 и 1,33 мкА, соответственно. Определить концентрацию исследуемого раствора, если концентрация добавки в растворе равна 2,8 мг/мл.
5. Преимущества вольт-амперометрических методов анализа.
6. Время выхода компонентов, регистрируемое на хроматограмме составляет, соответственно: 5, 7, и 11 см. Высоты пиков первых 2-х компонентов одинаковы и в 4 раза больше, чем третьего. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Газовая и газо-жидкостная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Ж2

1. Пропускание раствора перманганата калия с концентрацией 4.48 мкг/мл, измеренное в кювете длиной 1 см при 520 нм, равно 0.309. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.
2. Назначение и достоинство люминесцентных методов. Какие у них недостатки?

3. Спектрометрические методы определения концентрации органических веществ в инфракрасной области.
4. При потенциометрическом титровании 25 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,1150 М раствора HCl составил 4,590 мл. Определить нормальную концентрацию раствора Na_2CO_3 .
5. Методы количественного полярографического анализа.
6. При количественном определении в газовой хроматографии были использованы внешние стандарты, содержащие 0,05 мг/мл и 0,09 мг/мл определяемого вещества, площадь пиков которых на хроматограмме составила, соответственно, 6 и 15 см². Определить концентрацию этого вещества в анализируемой пробе, если при том же объеме введения пробы в испаритель хроматографа площадь пика составила 14 см².
7. Принципиальная схема газо-жидкостной хроматографии.

Вариант 31

1. Рассчитайте количество свинца и висмута по светопоглощению водных растворов комплексонатов этих металлов при $\lambda = 240$ нм и 365 нм. Значения оптической плотности растворов смеси комплексонатов этих металлов при толщине слоя 3 см составляют для свинца – $A_{240} = 0,87$; висмута – $A_{365} = 1,24$. Общий объем фотометрируемого раствора составляет 50 мл значения молярных коэффициентов комплексонатов равны:

Длина волны, нм	Молярные коэффициенты поглощения	
	свинец	висмут
240	8900	2800
365	900	9900

Указание: использовать правило аддитивности оптической плотности раствора.

2. Тушение люминесценции. Виды тушения.
3. Выполнение качественного анализа на стилоскопе.
4. При потенциометрическом титровании 10 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,1290 М раствора HCl составил 4,100 мл. Определить массовую концентрацию раствора Na_2CO_3 , если плотность раствора составляет 1 г/см³.
5. Типы электродов используемых в полярографии. Максимумы 1-го и 2-го рода.
6. При количественном определении в газовой хроматографии были использованы внешние стандарты, содержащие 21 мкг/мл и 57 мкг/л определяемого вещества, площадь пиков которых на хроматограмме составила, соответственно, 11 и 26 см². Определить концентрацию этого вещества в анализируемой пробе, если при том же объеме введения пробы в испаритель хроматографа площадь пика составила 18 см².
7. Устройство и принцип действия катарометра в газовом хроматографе.

Вариант 32

1. Определите коэффициент поглощения окрашенного раствора, если при прохождении света через слой толщиной 2 см этого раствора, первоначальная интенсивность уменьшается в 2 раза.
2. Спектр люминесценции. Общая характеристика.
3. Способы атомизации элементов в атомно-абсорбционном анализе и их краткая характеристика.
4. При потенциометрическом титровании 20 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,1130 М раствора HCl составил 3,500 мл. Определить титр раствора Na_2CO_3 .
5. Какие факторы, кроме потенциала полуволны, необходимо учитывать при качественной идентификации веществ вольтамперометрическим методом по полярографическим спектрам?

- Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 1, 4, и 12 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
- Детекторы, используемые в газовой хроматографии

Вариант И1

- Молярный коэффициент поглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен при $\lambda = 630$ нм 35900. Определите содержание индия в растворе (моль/л), если относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в кювете с толщиной оптического слоя 1 см по отношению к раствору сравнения, содержащему $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, оказалась равной 0,45.
- Люминесцентное титрование. Основные типы кривых титрования.
- Атомно-абсорбционный анализ. Сущность метода.
- При потенциометрическом титровании 25 мл раствора Na_2CO_3 эквивалентный объем 0,1150 М раствора HCl составил 4,590 мл. Определить титр раствора Na_2CO_3 по HCl .
- В чем преимущество амперометрического титрования перед титрованием с визуальным индикатором?
- При количественном определении в газовой хроматографии были использованы внешние стандарты, содержащие 0,0004 моль/л и 0,0007 моль/л определяемого вещества, площадь пиков которых на хроматограмме составила, соответственно, 6 и 16 см^2 . Определить концентрацию этого вещества в анализируемой пробе, если при том же объеме введения пробы в испаритель хроматографа площадь пика составила 11 см^2 .
- Хромато-масспектрометрия. Краткая характеристика и назначение метода.

Вариант И2

- Молярный коэффициент поглощения фурилдиоксимата никеля в хлороформе составляет 19000. Какое минимальное содержание никеля (масс %) в чистом алюминии может быть определено с этим реагентом, если навеска алюминия не должна превышать 1 г, максимальный объем хлороформного раствора составляет 10 мл, толщина слоя 5 см, минимальная оптическая плотность 0,020?
- Количественная основа прямых люминесцентных методов анализа. Вывод уравнения линейной зависимости: $I_{\text{люм}} = k \cdot c$.
- Выполнение качественного анализа по спектру железа на спектрографе
- При кулонометрическом титровании $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора HCl конечная точка титрования была зафиксирована при $pH=6$. Какова погрешность титрования раствора HCl ?
- При каких условиях в вольтамперометрии предельный ток является диффузионным? Чем устраняют миграционную (электростатическую) составляющую тока?
- Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 4 ($\alpha = D_A/D_B = 4$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 6 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
- Хромато-масспектрометрия. Сущность и пределы применимости метода.

Вариант К1

- Для определения катионов титана и ванадия в водном растворе измерили оптические плотности стандартных растворов перекисных комплексов титана и ванадия при 619 и 400 нм в кюветах с толщиной 3,00 см. Результаты фотометрирования сведены в таблицу:

Элемент	V				Ti			
	1,0	2,0	3,0	4,0	1,0	2,0	3,0	4,0
D^{619}	0,087	0,176	0,254	0,344	-	-	-	-
D^{400}	0,149	0,300	0,439	0,599	0,202	0,399	0,603	0,812

Определить содержание ванадия и титана в анализируемом растворе, если при измерении в тех же условиях $D^{619} = 0,222$, а $D^{400} = 0,623$

2. Косвенные методы люминесцентного определения веществ.
3. Определение почернения спектральной линии на фотопластинке с помощью микрофотометра.
4. При кулонометрическом титровании $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора HCl конечная точка титрования была зафиксирована при $pH=5$. Какова погрешность титрования раствора HCl ?
5. Почему при кулонометрическом титровании катодная и анодная части электролитической ячейки должны быть разделены полупроницаемой перегородкой или электролитическим мостиком?
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 2, 6, и 8 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Хромато-масспектрометрия. Использование для качественной идентификации веществ в смесях сложных составов.

Вариант К2

1. Определите коэффициент поглощения окрашенного раствора, если при прохождении света через слой толщиной 2 см этого раствора, первоначальная интенсивность уменьшается в 2 раза.
2. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени.
3. В каких координатах записываются ИК-спектры?
4. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH при постоянном токе 10 мА. Точка эквивалентности анализируемого раствора достигается за 3 минуты. Рассчитать массу HCl в анализируемом растворе.
5. Какой количественной характеристикой является число Фарадея?
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 2 ($\alpha = D_A/D_B = 2$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 5 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
7. Качественное и количественное определение относительного содержания методом газожидкостной хроматографии.

Вариант Л1

1. Для определения хрома и марганца в виде соответственно бихромат-иона и перманганат-иона измерили оптические плотности стандартных растворов при 430 и 550 нм в кюветках с толщиной 5,00 см. Результаты фотометрирования сведены в таблицу:

Элемент	$Cr_2O_7^{2-}$				MnO_4^-				
	с, мг/мл	0,5	2,5	4,5	6,5	1,0	2,0	3,0	4,0
D^{430}	0,067	0,255	0,536	1,072	0,119	0,202	0,300	0,389	
D^{550}	-	-	-	-	0,202	0,399	0,603	0,812	

Определить содержание хрома и марганца в анализируемом растворе, если при измерении в тех же условиях для растворов бихромат- и перманганат-ионов $D^{430} = 0,406$, а $D^{550} = 0,525$

2. Принципиальная схема измерения аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционной фотометрии пламени.
3. Определение концентрации веществ методом сравнения в фотоколориметрии, его назначение, предъявляемые требования.

4. Раствор соляной кислоты объемом 10 мл кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянном токе 10 мА. Точка эквивалентности анализируемого раствора достигается за 3 минуты. Рассчитать молярную концентрацию HCl в анализируемом растворе.
5. Что означает понятие поляризации электрода? Охарактеризуйте идеально поляризуемый и не поляризуемый электроды.
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов смеси составило, соответственно: 4, 7, и 8 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Количественное определение абсолютного содержания методом газовой хроматографии.

Вариант Л2

1. Рассчитать оптимальную толщину слоя для фотометрирования окрашенного раствора железа, если молярный коэффициент светопоглощения составляет 29900 л/(моль×см) при содержании 0,19 мг в 16 мл раствора.
2. Понятие о гомологической (аналитической) паре спектральных линий. Характеристика этих линий.
3. Качественная идентификация органических веществ по инфракрасным спектрам поглощения.
4. В каком интервале рН при кулонометрическом титровании $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора HCl необходимо зафиксировать конечную точку титрования, чтобы погрешность титрования не превышала $\pm 1\%$.
5. Какие индикаторные электроды применяют в амперометрическом титровании?
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 2,5 ($\alpha = D_A/D_B = 2,5$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 10 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
7. Колоночная хроматография. Сущность и назначение

Вариант М1

1. Навеску стали массой 0,2400 г, содержащую титан, растворили в кислоте и разбавили водой до 50,00 мл. Отбрав 10,00 мл из полученного раствора, отфотометрировали и получили значение оптической плотности равное 0,206. Другую порцию, объемом 10,00 мл отфотометрировали с добавлением 0,1000 мг титана и получили значение оптической плотности равное 0,487. Определить массовую долю титана в стали.
2. Выполнение качественного анализа по спектрам сравнения элементов на спектрографе.
3. Определение концентрации веществ в фотометрическом анализе методом добавок. Сущность метода и его назначение. Аналитический и графический варианты.
4. Раствор $Fe(II)$ потенциометрическим методом оттитрован раствором $Ce(IV)$ до потенциала 0,83 В. Сколько процентов $Fe(II)$ осталось неоттитровано, если стандартный потенциал системы $Fe(III)/Fe(II)$ равен 0,77 В.
5. Какой обмен с раствором происходит на поверхности мембранного электрода?
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 3,5 ($\alpha = D_A/D_B = 3,5$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 9 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
7. Вытеснительная хроматография. Сущность. Выходная кривая вытеснительного анализа.

Вариант М2

1. Коэффициент молярного светопоглощения раствора перманганата калия при длине волны 546 нм равен $2500 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{см})$. Оптическая плотность данного раствора в кювете толщиной 1 см составляет 0,678. Определить титр раствора перманганата калия.
2. Определение содержания элементов в пробе методом эмиссионной фотометрии пламени. Преимущества и недостатки этого варианта спектрального анализа.
3. Материалы, используемые в инфракрасных спектрометрах (оптика, кюветы).
4. При кулонометрическом титровании раствора $KMnO_4$ электрохимически генерируемые ионами $Fe(II)$ при постоянном напряжении первоначальный ток 130мА линейно уменьшался во времени и через 100 с достигал нуля. Рассчитать массу марганца в растворе
5. Как предельный диффузионный ток зависит от концентрации деполяризатора?
6. Графическое время удержания компонентов, регистрируемое на хроматограмме составило, соответственно 2; 5 и 9см. Высоты пиков первых двух компонентов были одинаковыми, а последнего – в 3 раза больше первых. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Пример реакций ионного обмена. Константа реакции ионного обмена

Вариант Н1

1. Рассчитать относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения, если абсолютная погрешность пропускания постоянна и составляет 0,4%, измерение происходит в кюветах с толщиной $3,00 \pm 0,03 \text{ см}$, а коэффициент поглощения определен с относительно погрешностью 0,75% .
2. Чем характеризуют количественно интенсивность спектральных линий?
3. Сущность и назначение метода (способа) базисных линий в количественной инфракрасной спектроскопии.
4. Раствор $Fe(II)$ потенциометрическим методом оттитрован раствором $Ce(IV)$ до потенциала 0,81 В. Определить степень оттитрованности раствора аналита
5. В чем сущность полярографического определения веществ методом сравнения? Требования, предъявляемое к методу сравнения.
6. Графическое время удержания компонентов, регистрируемое на хроматограмме составило, соответственно 1; 7 и 9см. Высоты пиков первых двух компонентов были одинаковыми, а последнего – в 4 раза больше первых. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. От чего зависит эффективность ионообменного разделения?

Вариант Н2

1. Рассчитать оптимальную толщину слоя для фотометрирования окрашенного раствора никеля, если молярный коэффициент светопоглощения составляет $1,3 \times 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \times \text{см})$ при содержании 16 мг в 120 мл раствора.
2. Количественное определение элементов методом 3-х эталонов на спектрографе.
3. Определение концентрации веществ дифференциальным методом в фотометрическом анализе. Сущность метода, назначение.
4. Значения предельного диффузионного тока исследуемого раствора и раствора сравнения при одинаковых условиях полярографирования составили, соответственно 1,0 и 1,2мкА. Концентрация раствора сравнения 1,2мг/мл. Чему равна концентрация исследуемого раствора, если объемы растворов одинаковые?
5. В чем сущность полярографического определения веществ методом добавок? Требования, предъявляемое к методу добавок.

6. Для извлечения катионов металлов из водного раствора при $pH \approx 4$ нужно выбрать подходящий катионит. Какой следует применить: слабокислотный (с емкостью 2 м-э/г) или сильнокислотный (с емкостью 1 м-э/г). Выбор катионита аргументировать.
7. На чем основано разделение ионов металлов на анионитах?

Вариант О1

1. Найти наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить фотометрическим методом, если молярный коэффициент светопоглощения окрашенного раствора составляет 2×10^4 л/(моль \times см). Толщина слоя светопоглощающего раствора – 12 мм, а наименьшее значение оптической плотности, надежно регистрируемое фотоколориметром, составляет 0,012.
2. Количественное определение элементов методом твердого (постоянного) графика на спектрографе.
3. Виды колебаний в инфракрасной области и их характеристика.
4. Значения предельного диффузионного тока исследуемого раствора и раствора сравнения при одинаковых условиях полярографирования составили, соответственно 0,8 и 1,2 мкА. Концентрация раствора сравнения 1,36 мг/мл. Чему равна концентрация исследуемого раствора, если объемы растворов одинаковые?
5. В каком режиме работы используется электрохимическая ячейка при кулонометрическом титровании?
6. В чем сущность хроматографических параметров: коэффициент перемещения, коэффициент распределения, коэффициент селективности. Их математическое описание.
7. Что такое иониты? Типы ионитов

Вариант О2

1. Найти наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить фотометрическим методом, если молярный коэффициент светопоглощения окрашенного раствора составляет $1,3 \times 10^5$ л/(моль \times см). Толщина слоя светопоглощающего раствора – 2,0 см, а наименьшее значение оптической плотности, надежно регистрируемое фотоколориметром, составляет 0,01.
2. Принципиальная схема измерения интенсивности спектральных линий с помощью микрофотометра.
3. Экстракционно-фотометрический метод определения концентрации веществ. Основные количественные характеристики экстракции и их назначение.
4. При кулонометрическом титровании раствора $KMnO_4$ электрохимически генерируемые ионами $Fe(II)$ при постоянном напряжении первоначальный ток 150 мА линейно уменьшался во времени и через 120 с достигал нуля. Рассчитать концентрацию раствора $KMnO_4$, если для титрования было взято 3,5 мл анализируемого раствора.
5. Способы определения потенциала полуволны в полярографии.
- 6.
7. Что такое коэффициент селективности и чем он отличается от константы ионного обмена?

Вариант П1

1. Минимальное значение коэффициента распределения D при экстракционно-фотометрическом определении Fe при одинаковых объемах органической и водной фаз составляет 100. Чему будет равен минимальный коэффициент распределения этого же соединения и при тех же условиях при соотношении объемов органической и водной фаз 1:10?
2. Полуколичественная оценка содержания элементов с помощью стилоскопа и спектрографа.
3. Фотометрическое титрование. Сущность метода, назначение. Кривые титрования.

4. При кулонометрическом амперостатическом титровании раствора $K_2Cr_2O_7$ электрохимически генерируемым $Fe(II)$, на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 25 минут при силе тока 200мА. Определить массу $K_2Cr_2O_7$ в растворе.
5. В чем состоит различие между активными и инертными металлическими электродами?
6. Как рассчитывают условную площадь хроматографического пика?
7. Метод градуировочного графика в бумажной осадочной хроматографии. Пример.

Вариант П2

1. Найти наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить фотометрическим методом, если молярный коэффициент светопоглощения окрашенного раствора составляет $6,9 \times 10^4$ л/(моль×см). Толщина слоя светопоглощающего раствора – 10,0 см, а наименьшее значения оптической плотности, надежно регистрируемое фотоколориметром, составляет 0,009.
2. Основные приборы, применяемые в атомно-эмиссионном анализе и их назначение.
3. Основы качественной идентификации предполагаемых светопоглощающих соединений.
4. При кулонометрическом амперостатическом титровании раствора $K_2Cr_2O_7$ электрохимически генерируемым $Fe(II)$, на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 15 минут при силе тока 0,4 А. Определить массу хрома.
5. В каком режиме работы используется электрохимическая ячейка при потенциометрическом титровании?
6. Для извлечения катионов металлов из водного раствора при $pH \approx 4$ нужно выбрать подходящий катионит. Какой следует применить: слабокислотный (с емкостью 2 м-э/г) или сильнокислотный (с емкостью 1 м-э/г). Выбор катионита аргументировать.
7. Методы определения концентрации в бумажной осадочной хроматографии. Примеры

Вариант Р1

1. Для определения катионов титана и ванадия в водном растворе измерили оптические плотности стандартных растворов перекисных комплексов титана и ванадия при 619 и 400 нм в кюветах с толщиной 3,00 см. Результаты фотометрирования сведены в таблицу:

Элемент	V				Ti			
	1,0	2,0	3,0	4,0	1,0	2,0	3,0	4,0
D^{619}	0,087	0,176	0,254	0,344	-	-	-	-
D^{400}	0,149	0,300	0,439	0,599	0,202	0,399	0,603	0,812

Определить содержание ванадия и титана в анализируемом растворе, если при измерении в тех же условиях $D^{619} = 0,222$, а $D^{400} = 0,623$

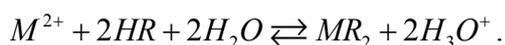
2. Какие приемники (детекторы) используют при регистрации излучения?
3. Экстракционно-фотометрический метод определения концентрации веществ. Основные количественные характеристики экстракции и их назначение.
4. При кулонометрическом амперостатическом титровании 10 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ электрохимически генерируемым $Fe(II)$, на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 6 минут при силе тока 0,8 А. Определить молярную концентрацию $K_2Cr_2O_7$ в растворе.
5. На чем основано кулонометрическое титрование? Какое условие должно обязательно соблюдаться, чтобы при определении массы анализируемого вещества (иона) можно было использовать закон Фарадея?
6. Сравнительный анализ фронтального, элюентного и вытеснительного способов в адсорбционной хроматографии. Схематически изобразите распределение зон в колонке для элюентного способа и соответствующую хроматограмму, получаемую на выходе из колонки.
7. Основные способы выполнения адсорбционной хроматографии: фронтальный, элюентный (или проявительный), вытеснительный. Области применения, ограничения.

Вариант Р2

1. Относительная интенсивность люминесценции исследуемого раствора в единицах шкалы регистрирующего прибора равна 50 единицам. При добавлении в этот раствор 0,1 мкг/мл определяемого вещества суммарная концентрация показала в тех же условиях относительную интенсивность в 75 единиц. Найти концентрацию исследуемого раствора.
2. Объясните, почему в атомно-эмиссионном спектральном анализе интенсивность аналитической линии измеряют, как правило, относительно некоторой линии сравнения?
3. В каком случае при количественном определении в инфракрасной спектроскопии применение метода базисных линий не обязательно?
4. Какая сила тока необходима для проведения кулонометрического анализа при постоянной силе тока, чтобы время (1 с) было численно равно молярной массе эквивалента электроактивного вещества.
5. Почему нельзя проводить кулонометрическое титрование в ячейке с неразделенной катодной и анодной частями?
6. Как рассчитывают условную площадь хроматографического пика?
7. Метод нормировки в хроматографическом анализе.

Вариант С1

1. Способный к флуоресценции хелатный комплекс металла (M^{2+}) образуется по реакции:



При каком минимальном значении рН раствора эта реакция протекает количественно (на 99,9%), если равновесная концентрация реагента HR составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л? (Конкурирующие реакции отсутствуют).

2. Фактор (коэффициент) контрастности фотопластинки, его назначение и экспериментальное определение.
3. Основные фотометрические характеристики, их взаимосвязь.
4. Из раствора сульфата меди ($CuSO_4$) необходимо выделить 10,0 г меди. Какое количество электричества и сколько времени для этого потребуется, если электролиз проводить при силе тока 10,0 А?
5. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?
6. Основные параметры хроматографического пика и способы их определения.
7. Вид интегральной хроматограммы и её описание.

Вариант С2

1. Условный коэффициент чувствительности (коэффициент Сендела) m_s для светопоглощающего соединения Fe_2R составляет 0,002 мкг/см². Найти для этого соединения величину кажущегося молярного коэффициента поглощения ϵ_λ фотометрируемого соединения.
2. Качественная идентификация отдельных (предполагаемых) элементов с помощью стилоскопа без использования его дисперсионной кривой.
3. Чем характеризуется контрастность фотометрических реакций и реагентов? Понятие о достаточной контрастности.
4. Из раствора сульфата цинка необходимо выделить 0,9 г цинка. Какое количество электричества и сколько времени для этого потребуется, если электролиз проводить при силе тока 800 мА?
5. В чем выражаются преимущества и недостатки ртутного капаящего и твердых (в том числе металлических) электродов, применяемых в полярографии.
6. В чем сущность хроматографических параметров: коэффициент перемещения, коэффициент распределения, коэффициент селективности. Их математическое описание.
7. Вид дифференциальной хроматограммы и её описание.

Вариант Г1

1. Раствор, содержащий светопоглощающие комплексные соединения Cu и Ni фотометрируют при двух длинах волн λ_1 и λ_2 . Оптические плотности раствора при этих длинах волн в кювете с толщиной слоя 1 см равны, соответственно: $A_{\lambda_1}=0,45$ и $A_{\lambda_2}=0,25$. Молярные коэффициенты поглощения комплексов равны:

$\varepsilon_{Cu(\lambda_1)}=2 \cdot 10^4$ л/моль·см; $\varepsilon_{Cu(\lambda_2)}=1 \cdot 10^3$ л/моль·см; $\varepsilon_{Ni(\lambda_1)}=5 \cdot 10^3$ л/моль·см; и

$\varepsilon_{Ni(\lambda_2)}=1 \cdot 10^4$ л/моль·см. Рассчитать по этим данным концентрации Cu и Ni в фотометрируемом растворе.

2. В каком случае при количественном определении в инфракрасной спектрометрии применение базисных линий обязательно?

3. Теоретическая основа атомно-эмиссионного спектрального анализа.

4. Для получения амальгамы кадмия через ячейку, содержащую водный раствор соли кадмия и 10,0 г металлической ртути, служащей катодом, пропускают постоянный ток 500 мА. Определить время электролиза для получения 10%-ной амальгамы.

5. Каким функциональным уравнением связаны предельный диффузионный ток и концентрация деполяризатора в полярографии?

6. Что такое тонкослойная хроматография? В чем ее достоинства по сравнению с бумажной хроматографией? Как будет выглядеть хроматограмма для разделения смеси двух веществ, полученная методом распределительной хроматографии в тонком слое сорбента.

7. Что такое удерживаемый объем, ВЭТТ, селективность и эффективность хроматографической колонки ?

Вариант Г2

1. Люминесцентный реагент HR является слабой кислотой с константой кислотной диссоциации $K_a=1 \cdot 10^{-4}$. Какая должна быть концентрация реагента в растворе, чтобы при $pH=4$ обеспечить 100%-ый избыток его реакционной формы R^- ? Максимальная ожидаемая концентрация определяемого иона металла составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

2. Одновременное фотоколориметрическое определение 2-х компонентов при их совместном присутствии. Спектры поглощения перекрываются частично.

3. Понятие о характеристических частотах в инфракрасных спектрах поглощения.

4. Сплав массой 0,9567 г, содержащий цинк растворили в кислоте и за 3 минуты при силе тока 900 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 95%, определить массу выделенного цинка и массовую долю оксида цинка в сплаве.

5. Какие требования предъявляют к химической реакции, использующейся в кулонометрическом титровании?

6. Осадочная хроматография на бумаге: различные варианты. Пример расчета содержания веществ методом градуировочного графика

7. Какие физико-химические свойства веществ используются для детектирования? Основные типы детекторов.

Вариант У1

1. При косвенном определении вещества по тушению люминесценции вспомогательного соединения его интенсивность уменьшилась в 2 и 4 раза по сравнению с первоначальной при концентрациях определяемого вещества 0,1 мкг/мл и 0,2 мкг/мл, соответственно. Найти неизвестную концентрацию этого вещества в исследуемом растворе, если интенсивность люминесценции при тех же условиях уменьшилась в 2,5 раза?

2. Одновременное спектрофотометрическое определение 2-х компонентов при их совместном присутствии. Спектры перекрываются полностью.

3. Критерии определения положения заместителей атомов водорода в бензольном кольце по инфракрасным спектрам.

4. Определить равновесный потенциал серебряного электрода в растворе с активностью иодид-ионов, равной единице, и насыщенном иодидом серебра.

5. Почему концентрация полярографического фона должна значительно превышать концентрацию определяемого иона?
6. Классификация ионообменников. Нахождение емкостных характеристик ионитов. Примеры.
7. Интегральные и дифференциальные, потоковые и концентрационные детекторы. Их основные характеристики.

Вариант У2

1. Спектры поглощения фотометрируемого соединения MR и добавленного в избытке фотометрического реагента R перекрываются. Объясните, при какой эффективной длине волны света необходимо проводить фотометрическое определение.
2. В каком интервале длин волн проводят анализ по инфракрасным спектрам?
3. Принципиальная схема измерения оптической плотности раствора.
4. Рассчитать теоретический потенциал платинового электрода в растворе, содержащем $0,2 \text{ M Fe (III)}$ и $0,1 \text{ M Fe (II)}$ относительно стандартного водородного электрода. Коэффициенты активности принять равными единице, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
5. Мембранные электроды. Принцип их действия и назначение.
6. Определить длину колонки, необходимую для разделения веществ K и M , K и T с разрешением, равным $1,0$, если удерживаемые объемы равны $100, 130$ и 150 мл соответственно для K, M и T . Удерживаемый объем не удерживаемого компонента – 5 мл . Высота, эквивалентная теоретической тарелке – 1 мм .
7. Что используется в качестве подвижной среды в газовой хроматографии?

Вариант Ф1

1. Измерения оптической плотности раствора в кюветах с толщиной слоя 2 см и 5 см составили, соответственно, $0,2$ и $0,5$. Какой вывод из этих данных можно сделать относительно соблюдения основного закона светопоглощения?
2. Почему в инфракрасных спектрах поглощения реализуются только колебательные и вращательные движения групп атомов?
3. Люминесцентное определение органических соединений. Эффект Шпольского
4. Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем ионы VO^{2+} , VO_2^+ и $0,01 \text{ M HCl}$, равен $0,882$ относительно стандартного водородного электрода. Рассчитать соотношение концентраций VO^{2+} и VO_2^+ .
5. Электроды 1-го и 2-го рода. Расчет величины равновесного потенциала таких электродов?
6. При анализе смеси содержащей октан и нонан, получены следующие данные: пик не удерживаемого компонента – $1,12 \text{ мин}$, пик, соответствующий октану – $5,9 \text{ мин}$, соответствующий нонану – $7,9 \text{ мин}$. Ширина пиков $0,57$ и $0,69 \text{ мин}$ соответственно. Объем подвижной фазы – $15,0 \text{ мл}$, объем стационарной фазы – $11,0 \text{ мл}$. Определить Коэффициент селективности и величину разрешения хроматографических пиков.
7. Какие твердые носители и неподвижные фазы используются в ГЖХ?

Вариант Ф2

1. Относительная интенсивность люминесценции стандартного раствора при концентрации $0,02 \text{ мкг/мл}$ равна 100 единицам по шкале регистрирующего прибора. Какую концентрацию имеет исследуемый раствор, если при тех же условиях измерения его относительная интенсивность люминесценции составила 80 единиц?
2. Причины отклонений от основного закона светопоглощения.
3. Применение инфракрасной спектроскопии для анализа неорганических соединений.
4. Сколько процентов Cd (II) останется в растворе в виде аммиачного комплекса $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ по окончании электролиза при $-0,880 \text{ В}$ если исходная концентрация Cd (II)

составляет 0,01 моль/л, а концентрация аммиака 1 моль/л. Константу устойчивости соответствующего комплекса взять из справочника.

5. В чем сущность потенциометрического титрования?
6. При анализе смеси содержащей м-ксилол и о-ксилол, получены следующие данные: пик неударживаемого компонента – 29 с, пик, соответствующий м-ксилолу – 245 с, соответствующий о-ксилолу – 456 с. Ширина пиков 35 и 47 с соответственно. Объем подвижной фазы – 16,0 мл, объем стационарной фазы – 14,0 мл. Определить Коэффициент селективности и величину разрешения хроматографических пиков.
7. Тонкослойная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант X1

1. Условный коэффициент чувствительности (коэффициент Сендела) m_s для светопоглощающего соединения Fe_2R составляет 0,002мкг/см². Найти для этого соединения величину кажущегося молярного коэффициента поглощения ε_λ фотометрируемого соединения.
2. Почему при анализе по инфракрасным спектрам обычно не используют водные растворы?
3. Определение следовых количеств элементов флуориметрическим методом. Пример.
4. При кулонометрическом титровании 10⁻³моль/л HCl конечную точку титрования фиксируют с помощью рН-метра. В каком интервале значений рН можно закончить титрование, чтобы ошибка титрования не превышала $\pm 0.1\%$ отн.?
5. В чем сущность амперометрического титрования с электроактивным индикатором, взаимодействующим с титрантом? Кривая титрования.
6. При анализе смеси содержащей гексан и гептан, получены следующие данные: пик неударживаемого компонента – 0,44 мин, пик, соответствующий гексану – 4,9 мин, соответствующий гептану – 6,9 мин. Ширина пиков 0,57 и 0,69 мин соответственно. Объем подвижной фазы – 19,0 мл, объем стационарной фазы – 13,0 мл. Определить Коэффициент селективности и величину разрешения хроматографических пиков.
7. Сущность хроматографических методов анализа и классификация хроматографических методов.

Вариант X2

1. 20мл раствора соли меди фотометрически титруют 1·10⁻⁵М раствором реагента R, образующего с ионами меди комплекс состава CuR_3 . Эквивалентный объем реагента – титранта составил 4,8мл. Вычислить массовое содержание меди в анализируемом растворе.
2. Экспериментальное подтверждение соблюдения основного закона светопоглощения.
3. Люминесцентное определение неорганических соединений
4. Рассчитать концентрацию ионов Zn(II), при которой погрешность определения 1,0·10⁻⁴ М Ca (II) с помощью Ca-селективного электрода не превышает 1,0 %. Величина $k_{Ca, Zn}^{пот} = 3,2$.
5. Явление концентрационной поляризации в полярографии.
6. Определить число теоретических тарелок хроматографической колонки и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, если в колонке разделялись два вещества А и В с приведенным временем удерживания 6,1 мин и 10,4 мин соответственно. Ширина соответствующих пиков составляет 0,27 и 0,41 мин. Длина колонки – 28,4 см.
7. Колоночная хроматография. Сущность и назначение. Характеристика хроматографической колонки с помощью теории «теоретических тарелок».

Вариант Ц1

1. При определении неизвестной концентрации вещества люминесцентным методом на верхнем предельном участке градуировочного графика она составила 1мкг/мл. При добавлении к анализируемому раствору 0,1мкг этого же вещества, измеренная интенсивность

- уменьшилась. Соответствует ли действительности найденная концентрация вещества 1 мкг/мл?
2. Какие существуют принципиальные возможности фотометрического определения анионов?
 3. Принципы расшифровки инфракрасных спектров
 4. Рассчитать концентрацию ионов Fe (II), при которой погрешность определения $1,0 \times 10^{-4}$ М Ca (II) с помощью Ca-селективного электрода не превышает 10,0 %. Величина $k_{Ca, Fe}^{пот} = 0,80$
 5. В чем сущность амперометрического титрования с электроактивным индикатором, взаимодействующим с титруемым компонентом? Кривая титрования.
 6. Определение галогенид-ионов методом бумажной осадочной хроматографии. Определение содержания методом градуировочного графика
 7. Определение абсолютного содержания веществ методом газовой хроматографии.

Вариант Ц2

1. Условный коэффициент чувствительности (коэффициент Сендела) m_s для светопоглощающего соединения Fe_2R составляет 0,006 мкг/см². Найти для этого соединения величину кажущегося молярного коэффициента поглощения ε_λ фотометрируемого соединения.
2. Требования, предъявляемые к фотометрическим реагентам, при их выборе для проведения анализа.
3. Классификация люминесцентных методов анализа по способу возбуждения
4. Рассчитать потенциал серебряного электрода, погруженного в 0,03 М раствор нитрата серебра в аммиачном буфере (NH_3 , NH_4^+) с общей концентрацией 0,1 М и pH = 10,0. Значения необходимых констант взять из справочника, коэффициенты активности принять равными единице.
5. Как устраняют мешающее влияние растворенного в воде кислорода в полярографии?
6. Газовая хроматография. Схематически изобразите хроматограмму для разделения смеси двух веществ. Поясните, что является основой качественного и количественного анализа
7. Ионообменная хроматография. Характеристика химических и сорбционных свойств ионитов, применяемых в ионообменной хроматографии.

Вариант Ч1

1. 10 мл раствора соли меди фотометрически титруют $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором реагента R , образующего с ионами меди комплекс состава CuR_3 . Эквивалентный объем реагента – титранта составил 2,356 мл. Вычислить массовое содержание меди в анализируемом растворе.
2. Способы устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов без их отделения при фотометрическом анализе.
3. От каких факторов зависит молярный коэффициент поглощения света?
4. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, составленного из насыщенного каломелевого электрода (НКЭ) и платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий 0,0001 М Fe (III) и 0,1 М Fe (II). $E_{НКЭ} = 0,242$ В.
5. В каком случае используют неактивные (инертные) металлические электроды?
6. Распределительная хроматография на бумаге. Как будет выглядеть хроматограмма для разделения смеси трех веществ? Как выполняется качественная идентификация?
7. Определение относительного содержания веществ в анализируемой смеси методом газовой хроматографии.

Вариант Ч2

1. При люминесцентном титровании с индикатором ионов Al^{3+} 0,1 М раствором NaF по реакции $Al^{3+} + 3NaF \leftrightarrow AlF_3 + 3Na^+$ эквивалентный объем титранта составил 3,5 мл. Определить массу Al .

2. Спектры поглощения фотометрируемого соединения MR и добавленного в избытке фотометрического реагента R перекрываются. Объясните, при какой эффективной длине волны света необходимо проводить фотометрическое определение.
3. Методы определения концентрации в атомно-эмиссионном анализе
4. При прямом кулонометрическом определении меди на его выделение из раствора было затрачено 9650 Кл. Определить массу осадка меди, выделенного на медном кулонометре.
5. Что характеризует 100%-ный выход по току?
6. Газовая хроматография. Схематически изобразите хроматограмму для разделения смеси двух веществ. Поясните, что является основой качественного и количественного анализа.
7. Какие аналитические сигналы используют в газовой хроматографии для качественной идентификации и количественного определения веществ?

Вариант Ш1

1. Оптическая плотность окрашенного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя 1 см и 2 см, составила, соответственно, 0,5 и 0,9. Каким методом (или методами) целесообразно определять концентрации растворов в этом диапазоне?
2. Определение щелочных металлов методом эмиссионной фотометрии пламени
3. Спектры люминесценции. Характеристика
4. Сплав массой 1,1232 г, содержащий цинк растворили в кислоте и за 2,5 минуты при силе тока 2 А выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100%, определить массу выделенного цинка и массовую долю сульфида цинка в сплаве.
5. Как проводят графическое определение высоты полярографической волны?
6. Распределительная хроматография на бумаге. Как будет выглядеть хроматограмма для разделения смеси трех веществ? Как выполняется качественная идентификация?
7. Газовая и газо-жидкостная хроматография. Сущность и назначение.

Вариант Ш2

1. 10 мл раствора соли меди фотометрически титруют 0,001 М раствором реагента R , образующего с ионами меди комплекс состава CuR_3 . Эквивалентный объем реагента – титранта составил 2,450 мл. Вычислить массовое содержание меди в анализируемом растворе.
2. С какой целью измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с различной толщиной поглощающего слоя?
3. Чем отличается фотоколориметрия от спектрофотометрии?
4. Сплав массой 1,3000 г, содержащий цинк растворили в кислоте и за 4,5 минуты при силе тока 0,7 А выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 98%, определить массу выделенного цинка и массовую долю сульфата цинка в сплаве.
5. В чем сущность амперометрического титрования без индикатора. Кривые титрования.
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 1,25 ($\alpha = D_A/D_B = 1,25$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 11 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
7. Характеристика и математическое описание хроматографических параметров: коэффициент перемещения, коэффициент распределения, коэффициент селективности.

Вариант Щ1

1. Оптическая плотность окрашенного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя 1 см и 2 см, составила, соответственно, 0,5 и 0,9. Каким методом (или методами) целесообразно определять концентрации растворов в этом диапазоне?
2. При какой кислотности раствора целесообразно проводить фотометрические реакции ионов металлов с анионами сильных кислот? Ответ аргументировать.
3. Концентрационное тушение люминесценции. Причины и ограничения, накладываемые на проведение анализа

4. Рассчитать потенциал медного хлорсеребряного электрода при концентрации хлорида калия 0,1 моль/кг H₂O
5. В чем сущность кулонометрического титрования веществ при постоянном (контролируемом) потенциале?
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 4, 7, и 10 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Блок-схема и основные узлы газового хроматографа. Назначение.

Вариант Ц2

1. Измерения оптической плотности раствора в кюветах с толщиной слоя 2 см и 5 см составили, соответственно, 0,4 и 0,6. Какой вывод из этих данных можно сделать относительно соблюдения основного закона светопоглощения?
2. Почему в инфракрасных спектрах поглощения реализуются только колебательные и вращательные движения групп атомов?
3. Принципиальная схема люминесцентных измерений
4. Значения предельного диффузионного тока исследуемого раствора и раствора сравнения при одинаковых условиях полярографирования составили, соответственно 0,7 и 1,0 мкА. Концентрация раствора сравнения 0,1100 моль/л. Чему равна концентрация исследуемого раствора, если объемы растворов одинаковые?
5. В чем сущность кулонометрического титрования при постоянном токе?
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов А и В равен 5 ($\alpha = D_A/D_B = 5$). Приведенное время удерживания компонента А, регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 11 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента В.
7. На чем основано разделение ионов металлов на анионитах

Вариант Ы1

1. Условный коэффициент чувствительности (коэффициент Сендела) m_s для светопоглощающего соединения Fe_2R составляет 0,003 мкг/см². Найти для этого соединения величину кажущегося молярного коэффициента поглощения ε_λ фотометрируемого соединения.
2. Классификация методов молекулярной спектроскопии
3. Использование метода градуировочного графика в фотоколориметрическом анализе.

Пример

4. Значения предельного диффузионного тока исследуемого раствора и раствора сравнения при одинаковых условиях полярографирования составили, соответственно 0,9 и 1,1 мкА. Концентрация раствора сравнения 1,25 мг/мл. Чему равна концентрация исследуемого раствора, если объемы растворов одинаковые?
5. В чем различие между режимом электролитической ячейки и гальванического элемента в работе электрохимической ячейки?
6. Пики соединений А и В появились на хроматограмме через 8,5 и 9,6 мин после пика соединения Н, не удерживаемого колонкой (он появился через 1,5 мин после введения пробы). Ширина пиков А и В равно 0,36 и 0,39 мин соответственно. Длина колонки – 35,8 см. Объем стационарной фазы – 0,5 мл. Расход подвижной фазы – 1,0 мл/мин. Определить: коэффициенты удерживания веществ А и В; коэффициенты распределения веществ А и В; коэффициент селективности и разрешение пиков соединений А и В
7. Основные понятия хроматографического анализа.

Вариант Ы2

1. При люминесцентном титровании с индикатором ионов Al^{3+} 0,0124 М раствором NaF по реакции $Al^{3+} + 3NaF \leftrightarrow AlF_3 + 3Na^+$ эквивалентный объем титранта составил 2,500 мл. Определить массу алюминия в растворе.

2. Косвенные методы люминесцентного определения веществ.
3. Источники инфракрасного излучения.
4. Сплав массой 3 г, содержащий медь растворили в кислоте и за 3 минуты при силе тока 900 мА выделили медь на электроде. Приняв выход по току равным 100%, определить массу выделенной меди и массовую долю сульфида меди (II) в сплаве.
5. Как проводят потенциометрическое определение малых содержаний веществ прямой потенциометрией?
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно, 2, 5, и 14 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Классификация ионообменников и их характеристики.

Вариант Э1

1. Измерения оптической плотности раствора в кюветах с толщиной слоя 2 см и 5 см составили, соответственно, 0,4 и 0,6. Какой вывод из этих данных можно сделать относительно соблюдения основного закона светопоглощения?
2. Приемники инфракрасного излучения
3. Минимальная определяемая концентрация прямого люминесцентного метода и влияние на нее различных факторов.
4. Как изменится потенциал платинового электрода в растворе смеси $Fe(II)$ и $Fe(III)$ при добавлении в раствор гексацианоферрата(III) калия, образующего малорастворимое соединение с $Fe(II)$?
5. В чем выражаются преимущества и недостатки применения твердых электродов в вольтамперометрии?
6. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания на хроматограмме первого компонента составило 4 см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно 10 и 20. Найти приведенное время удерживания второго компонента.
7. Селективность ионитов к катионам при использовании ионообменной хроматографии. Примеры.

Вариант Э2

1. Минимальное значение интенсивности люминесценции, регистрируемое прибором, с учетом квантового выхода составило 0,01% от интенсивности возбуждающего света. Найти минимальную концентрацию люминесцирующего вещества при измерениях в кювете с толщиной слоя 1 см. Молярный показатель поглощения ϵ_λ возбуждающего света равен $1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
2. Основной закон светопоглощения и его применение в фотометрическом анализе.
3. Рентгено-флуоресцентный анализ. Возможности метода
4. Значения потенциала хлорсеребряного электрода при концентрациях хлорид-ионов 100 мг/л и 200 мг/л составили, соответственно 3,150 мВ и 6,250 мВ. Определить концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе, если при тех же условиях измеренное значение потенциала составило 3,2 мВ.
5. Укажите методы индикации конечной точки потенциометрического титрования и их назначение
6. Коэффициент селективности α двух разделяемых компонентов A и B равен 3 ($\alpha = D_A/D_B = 3$). Приведенное время удерживания компонента A , регистрируемое графически на хроматограмме, составляет 9 см. Найти приведенное время удерживания на хроматограмме компонента B .
7. Практическое использование ионообменной хроматографии. Пример.

Вариант Ю1

1. Рассчитать минимальное определяемое содержание (в мкг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой при толщине поглощающего слоя 1 см и минимальном объеме окрашенного раствора 10 мл. Молярный коэффициент поглощения ϵ_λ равен $2,8 \cdot 10^4$, а минимальная оптическая плотность, измеряемая фотокolorиметром, составляет 0.01.
2. Выбор оптимальных условий проведения фотометрического анализа.
3. Происхождение колебательных спектров. Причины специфичности ИК-спектров.
4. При прямом кулонометрическом определении меди на медном кулонометре было выделено 1,500 г меди. Определить какое количество электричества было затрачено на выделение этой массы меди из раствора хлорида меди (II)?
5. Какие электроды применяются в полярографии?
6. Время выхода компонентов, регистрируемое на хроматограмме составляет, соответственно: 2, 7, и 12 см. Высоты пиков первых 2-х компонентов одинаковы и в 4 раза больше, чем третьего. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Требования к носителям в осадочной хроматографии. Примеры.

Вариант Ю2

1. При фотометрическом определении железа были получены параллельные значения массы (в мг): 0,30; 0,36; 0,25; 0,29; и 0,33. Вычислить относительное стандартное отклонение s , найденной массы железа $m(Fe)$.
2. Фотокolorиметрическое определение методом добавок. Преимущества и ограничения метода.
3. Принципы устройства и основные элементы ИК-спектрометра.
4. Как изменится потенциал платинового электрода в растворе смеси $Fe(II)$ и $Fe(III)$ при добавлении в раствор сульфат-ионов, образующих комплексы с $Fe(III)$?
5. Характеристика полярографической волны (полярограммы)
6. Время выхода компонентов, регистрируемое на хроматограмме составляет, соответственно, 3, 6, и 10 см. Высоты пиков первых 2-х компонентов одинаковы и в 2 раза больше, чем третьего. Найти относительное содержание компонентов в анализируемой смеси.
7. Требования к газу-носителю, используемому в газовой хроматографии. Примеры

Вариант Я1

1. Минимальное значение интенсивности люминесценции, регистрируемое прибором, с учетом квантового выхода составило 0,01% от интенсивности возбуждающего света. Найти минимальную концентрацию люминесцирующего вещества при измерениях в кювете с толщиной слоя 1 см. Молярный показатель поглощения ϵ_λ возбуждающего света равен $1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
2. Турбидиметрический и нефелометрический методы анализа, их сущность и применение.
3. Подготовка образцов в различном агрегатном состоянии для анализа методом инфракрасной спектроскопии.
4. Как изменится потенциал платинового электрода в растворе смеси $Fe(II)$ и $Fe(III)$ при добавлении в раствор хлорид-ионов, образующих комплексы с $Fe(II)$?
5. В чем проявляется преимущество ртутного капающего электрода?
6. Графическое (на хроматограмме) время удерживания компонентов составило, соответственно: 3, 5, и 8 см. Высота всех пиков на хроматограмме одинаковая. Найти относительное содержание каждого из компонентов смеси.
7. Метод нормировки, используемый в газо-адсорбционной хроматографии.

Вариант Я2

1. Оптическая плотность окрашенного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя 1 см и 2 см, составила, соответственно, 0,4 и 0,8. Каким методом (или методами) целесообразно определять концентрации растворов в этом диапазоне?
2. Кинетическое определение веществ с фотоколориметрическим окончанием (метод тангенсов).
3. Классификация внутримолекулярных колебательных движений.
4. При прямом кулонометрическом определении меди на медном кулонометре было выделено 2,356 г меди. Определить какое количество электричества было затрачено на выделение этой массы меди из раствора сульфата меди (II)?
5. На чем основано качественное и количественное определение веществ полярографическим методом?
6. При разделении 2-х компонентов приведенное время удерживания на хроматограмме первого компонента составило 6 см. Коэффициенты распределения для первого и второго компонентов равны, соответственно 25 и 30. Найти приведенное время удерживания второго компонента.
7. Тонкослойная хроматография. Сущность и назначение.

Приложение

Образец оформления титульного листа контрольной работы

МИНОБРНАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

Кафедра аналитической химии

Факультет _____
Курс _____
Группа _____

**Контрольная работа по дисциплине:
«Физико-химические методы анализа»**

Студент

ФИО

Зачетная книжка №

Преподаватель

**Санкт-Петербург
2016**

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Основы аналитической химии. В 2-х кн. Учебник для вузов. / Под ред. Академика Ю.А. Золотова. 3-е изд. перераб. и доп. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. - М.: Высш. шк., 2004. 361 с.; Кн. 2. Методы химического анализа. - М.: Высш. шк., 2004. 503 с.
- 2 Васильев В.П. Аналитическая химия. учебник хим.-технол. спец. ВУЗов / В.П. Васильев. – 4-е изд., стер. – М.: Дрофа.
Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – 2004. – 383 с.
- 3 Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. и др. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. Учебник под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. 496 с.
- 4 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. Кн. 1. – М.: Химия, 1990. 480 с.; Кн.2. 1990. 481-846 с.
- 5 Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. 376 с.
- 6 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. 432 с.
- 7 Булатов М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: текст лекций / М.И. Булатов, Т.Э. Маметнабиев, С.В. Харитонов ; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2010. – 208 с.
- 8 Метрологические основы аналитической химии. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Москва 2012 МГУ. 47 с.
- 9 Отто М. Современные методы аналитической химии. 3-е издание / М. Отто – М.: Техносфера, 2008, 544 с.
- 10 Матузенко, М.Ю. Изучение строения молекул спектральными методами. Теоретические основы. Решение задач: учебное пособие / М.Ю. Матузенко, М.Ю. Зубкова, А.Н.Храмов – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2009. – 56 с.
- 11 Краснов К.С. Физическая химия: учебник для ВУЗов в 2 кн. К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев, и др.
Кн.1 Строение вещества. Термодинамика. Под. ред. К.С. Краснова – 3-е изд, испр., М.: Высшая школа, 2001, 512 с.
Кн. 2 Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд. испр., М.: Высшая школа, 2001, 394 с.
- 12 Бойчинова, Е.С. Хроматографические методы анализ: учебное пособие / Е.С. Бойчинова, Е.Д. Брынзова, О.Ф. Шартуков – ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1990. – 84 с.
- 13 Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, изд. 4-е, пер и доп. / М.И. Булатов, И.П. Калинин – Химия. – Л., 1976. – 376 с.
- 14 Муховикова, Н.П. Эмиссионный спектральный анализ: методические указания / Н.П. Муховикова, Г.Э. Франк-Каменецкая – ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1990 – 15 с.

- 15 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. / Ю.Ю. Лурье – Химия. – М., 1979 – 480 с.
- 16 Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): учебник для вузов: в 2 кн. / Ю.Я. Харитонов., – М., Высшая школа, 2001
Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2001. – 559 с.
- 17 Гришаева, Т.И. Методы люминесцентного анализа: учебное пособие для вузов. / Т.И. Гришаева; АНО НПО «Профессионал». – СПб., 2003. – 226 с.
- 18 Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина, Химия. – М., 2001. – 454 с.
- 19 Франк-Каменецкая, Г.Э. Методы оптической атомной спектроскопии: учебное пособие / Г.Э. Франк-Каменецкая, Д.В. Зарембо. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 60 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Методические рекомендации к работе над разделами ФХМА	5
2. Спектроскопические методы анализа	6
2.1 Фотометрические методы анализа	6
2.1.1 Методы определения концентрации	13
2.1.2 Метрологические характеристики в фотометрическом анализе	18
2.2 Инфракрасная спектроскопия	21
2.3 Атомно-эмиссионный спектральный анализ	28
2.4 Фотометрия пламени	31
2.5 Люминесцентные методы анализа	33
2.5 Примеры решения расчетных задач	38
2.6 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Спектроскопические методы анализа»	45
3. Электрохимические методы анализа	49
3.1 Потенциометрические методы анализа	50
3.1.1 Электроды, используемые в потенциометрии	50
3.1.2 Методы прямого потенциометрического определения	57
3.1.3 Потенциометрическое титрование	60
3.2 Вольтамперометрические методы	62
3.2.1 Полярографический анализ	63
3.2.2 Количественный полярографический анализ	70
3.2.3 Качественный полярографический анализ	72
3.2.4 Электроды, применяемые в полярографии	73
3.2.5 Амперометрия	74
3.2.6 Амперометрическое титрование	74
3.3 Кулонометрический анализ	78
3.4 Примеры решения расчетных задач	80
3.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Электрохимические методы анализа»	86
4 Хроматографические методы анализа	88

4.1. Ионнообменная хроматография	91
4.2 Осадочная хроматография	93
4.3 Газовая и газо-жидкостная хроматография	95
4.4 Примеры решения расчетных задач	98
4.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Хроматографические методы анализа»	100
5. Варианты для выполнения контрольной работы по физико-химическим методам анализа	101
Приложение	123
ЛИТЕРАТУРА	124

Кафедра аналитической химии

Учебное пособие

Физико-химические методы анализа

Виктор Иосифович Зарембо
Александр Николаевич Храмов
Любовь Михайловна Аладжалова

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90^{1/16}

Печ. л. Тираж экз. Зак. № от

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Типография издательства СПбГТИ(ТУ)

тел. (812) 494-93-65