

Міністерство освіти і науки України
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Конспект лекцій

**для здобувачів освіти першого (бакалаврського) рівня
за освітньо-професійною програмою
«Хімія харчових продуктів»**

Краматорськ
ДДМА
2024

Фізико-хімічні методи аналізування хімічних сполук : *конспект лекцій [для здобувачів освіти першого (бакалаврського) рівня за освітньо-професійною програмою «Хімія харчових продуктів»]* / [уклад.: Г. Л. Юсіна, А. П. Авдєєнко]. – Краматорськ : ДДМА, 2024. – 319 с.

Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізування хімічних сполук» містить теоретичні основи основних методів дослідження хімічних сполук, практичні поради, що стосуються використання їх, і деякі аспекти кожного з них.

Укладачі

Г. Л. Юсіна, доц.
А. П. Авдєєнко, проф.

Відп. за випуск

А. П. Авдєєнко, проф.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 ХРОМАТОГРАФІЧНЕ АНАЛІЗУВАННЯ.....	8
1.1 ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ	8
<i>1.1.1 Суть хроматографічного методу</i>	<i>8</i>
<i>1.1.2 Класифікації методів хроматографічного аналізування.....</i>	<i>9</i>
1.2 Газова хроматографія	12
<i>1.2.1 Суть методу</i>	<i>12</i>
<i>1.2.2 Обладнання газохроматографічної системи, складові</i> <i>ГХ-систем</i>	<i>13</i>
<i>1.2.3 Застосування газо-рідинної хроматографії</i>	<i>20</i>
<i>1.2.4 Детектори</i>	<i>20</i>
<i>1.2.5 Обробка газохроматографічного сигналу</i>	<i>24</i>
<i>1.2.6 Кількісне аналізування у газовій хроматографії.....</i>	<i>28</i>
1.3 РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ	30
<i>1.3.1 Суть методу</i>	<i>30</i>
<i>1.3.2 Рідинна колонкова хроматографія</i>	<i>31</i>
<i>1.3.3 Високоєфективна рідинна хроматографія</i>	<i>37</i>
<i>1.3.4 Гель-хроматографія</i>	<i>41</i>
<i>1.3.5 Осадова хроматографія</i>	<i>44</i>
<i>1.3.6 Площинні варіанти рідинної хроматографії.....</i>	<i>45</i>
1.4 ІОННИЙ ОБМІН ТА ІОНООБМІННА І ІОННА ХРОМАТОГРАФІЯ	54
<i>1.4.1 Основні поняття і суть іонного обміну.....</i>	<i>54</i>
<i>1.4.2 Типи іонітів.....</i>	<i>55</i>
<i>1.4.3 Стисла характеристика деяких іонообмінних смол</i>	<i>63</i>
<i>1.4.4 Іонообмінна рівновага.....</i>	<i>65</i>
<i>1.4.5 Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості іонітів</i>	<i>67</i>
<i>1.4.6 Підготовка іонообмінних смол до роботи і регенерація іонітів .</i>	<i>70</i>
<i>1.4.7 Основні напрями аналітичного і технологічного використання</i> <i>іонного обміну. Іонообмінна хроматографія.....</i>	<i>72</i>
2 ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ	77
2.1 МОЛЕКУЛЯРНА АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	78
<i>2.1.1 Основи методу.....</i>	<i>79</i>
<i>2.1.2 Закони світлопоглинання.....</i>	<i>83</i>
<i>2.1.3 Спектрофотометричні прилади</i>	<i>88</i>

2.1.4 Розрахунок вмісту аналіту	92
2.2 ХРОМОФОРНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН РІЗНОЇ ПРИРОДИ	94
2.2.1 Електронні переходи в молекулі та поглинання нею електромагнітного випромінювання	94
2.2.2 Спектрофотометричні характеристики аналітичних реагентів	101
2.3 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН РІЗНОЇ ПРИРОДИ..	102
2.3.1 Визначення металів	104
2.3.2 Визначення неметалів	115
3.2.3 Визначення речовин органічної природи	118
2.4 ОСНОВНІ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДИК	122
2.4.1 Чутливість	123
2.4.2 Точність.....	126
2.4.3 Вибірковість	132
2.5 МЕТОДИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЕМІСІЙНОГО АНАЛІЗУВАННЯ	135
2.5.1 Будова молекул і флуоресценція	138
2.5.2 Відповідність між концентрацією та інтенсивністю флуоресценції	145
2.5.3 Обладнання для проведення флуоресцентного аналізування..	146
2.6 ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ	147
2.6.1 Джерела світла в ІЧ-спектрофотометрах	149
2.6.2 Монохроматори в ІЧ-спектрофотометрах.....	150
2.6.3 Реєструючі пристрої в ІЧ-спектрофотометрах	151
2.6.5 Основні умови розшифрування ІЧ-спектрів.....	152
2.7 РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД	154
2.7.1 Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення	154
2.7.2 Закони заломлення світла Снелліуса	155
2.7.3 Фактори, що впливають на значення показника заломлення	157
2.7.4 Граничний (критичний) кут. Повне внутрішнє відбиття.....	159
2.7.5 Практичне вимірювання показника заломлення	160
2.7.6 Визначення концентрації речовин за показником заломлення	162

3 СПЕЦІАЛЬНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ РЕЧОВИН	163
3.1 ЯДЕРНИЙ МАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)	164
3.1.1 Умови виникнення ЯМР	165
3.1.2 Імпульсна фур'є-спектроскопія ЯМР	172
3.1.3 Двовимірний ЯМР-спектроскопія	174
3.1.4 Подвійний ЯМР-резонанс.....	175
3.1.5 Особливості підготовки зразків, підбору розчинників і стандартів для ЯМР-спектроскопії	177
3.2 ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС (ЕПР).....	179
3.2.1 Умови виникнення ЕПР	179
3.2.2 Методи спінових міток і спінових «пасток»	183
3.2.3 Метод подвійної ЕПР-спектроскопії	183
3.2.4 Особливості приготування зразків для ЕПР-спектроскопії..	185
3.3 МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ.....	185
3.3.1 Умови мас-спектроскопії та її характеристика.....	186
3.3.2 Деякі правила мас-спектрометрії	189
3.3.3 Техніка і особливості досліджень методом мас-спектрометрії	190
4.1 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ.....	193
4.1.1 Гальванічний елемент і електродний потенціал	193
4.1.2 Класифікація електродів у потенціометрії.....	198
4.1.3 Індикаторні електроди	199
4.1.4 Стандартні електроди	217
4.1.5 Пряма потенціометрія	219
4.1.6 Головні аналітичні прийоми роботи в методі іонометрії....	220
4.1.7 Потенціометричне титрування	222
4.2 ЕЛЕКТРОЛІЗ. КУЛОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ.....	225
4.2.1 Основи електролізу	225
4.2.2 Основні принципи кулонометрії.....	231
4.2.3 Способи визначення кількості електрики	245
4.2.4 МЕТРОЛОГІЧНІ Й АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДУ	247
4.2.5 Електрогравіметрія	247
4.2.6 Електроліз на ртутному катоді	249
4.2.7 Теоретичні основи внутрішнього електролізу	250
4.3 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ	251

4.3.1 Основи методу.....	251
4.3.2 Поляризація індикаторного електрода та процеси деполяризації	253
4.3.3 Полярोगрами (залежності I від E)	256
4.3.4 Якісне полярोगрафічне аналізування. Рівняння полярोगрафічної хвилі	260
4.3.5 Практичне використання класичної полярोगрафії в аналізуванні	269
4.3.6 Різновиди вольтамперометричних методів	270
4.3.7 Амперометричне титрування	285
4.3.8 Вольтамперометрія органічних сполук	290
4.4 КОНДУКТOMETРИЧНЕ АНАЛІЗУВАННЯ	292
4.4.1 Вимірювання електропровідності	295
4.4.2 Пряма кондуктометрія	296
4.4.3 Кондуктометричне титрування.....	298
4.4.4 Високочастотне кондуктометричне титрування	302
4.4.5 Практичне застосування методу кондуктометрії	303
5 КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ	304
5.2 ВАРІАНТИ КІНЕТИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУВАННЯ	311
5.3 МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ТА СПОСОБИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕЧОВИНИ.....	313
5.4 ЧУТЛИВІСТЬ КІНЕТИЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУВАННЯ.....	316
ЛІТЕРАТУРА	319

ВСТУП

Сучасна хімія широко використовує фізико-хімічні методи дослідження для ідентифікації та встановлення будови синтезованих або виділених з природних джерел органічних сполук. Визначення структури невідомої (природної або синтезованої) органічної речовини є однією з основних задач органічної хімії. Поряд з класичними хімічними методами в останні роки все більше значення набувають фізико-хімічні методи досліджень.

Фізико-хімічні методи дослідження речовин у цей час знайшли великий розвиток і застосування у розв'язанні хімічних задач з ідентифікації, встановленні хімічної будови речовин та у вивченні зв'язку між властивостями речовини і її хімічної будови. Вивчення цього курсу надає студентам широких знань фундаментальних наукових положень, які, змінюючись повільно, необхідні як для роботи за спеціальністю, так і для розуміння основних напрямів розвитку хімічної науки. Фізико-хімічні методи та їх впровадження в хімічні дослідження збільшують ефективність досліджень на шляху їх автоматизації і математизації. Перспективи розвитку хімії пов'язані з розширенням застосування фізичних методів.

Ідентифікацію можна визначити як систематичний якісний та кількісний аналіз органічної сполуки з наступним синтезом її кристалічного похідного й визначенням температури топлення цього похідного. Якщо визначена температура топлення збігається з табличною, то можна зробити висновки про тотожність будови дослідженої сполуки з описаною в літературі.

Ідентифікація складається з таких етапів: попередні випробування, відкриття функційних груп, отримання похідного та спектральний аналіз. Попередні випробування, у свою чергу, складаються з ряду самостійних етапів: характеристика зовнішнього вигляду речовини, визначення фізичних сталих, прожарювання сполуки й проба на світність полум'я, визначення якісного елементного складу речовини, дослідження розчинності.

1 ХРОМАТОГРАФІЧНЕ АНАЛІЗУВАННЯ

1.1 Загальна інформація

1.1.1 Суть хроматографічного методу

Хроматографія – процес і метод розділення гомогенних сумішей, але часто її використовують одночасно і для ідентифікації (виявлення) компонентів. Тому говорять, що хроматографія – це і метод аналізу.

Хроматографія заснована на різній швидкості переміщення компонентів *рухомої фази* через нерухому фазу. Відмінність у швидкостях переміщення визначається відмінністю сорбції досліджуваних компонентів.

Сорбція – поглинання парів, газів, розчинних речовин твердими або рідкими поглиначами (сорбентами). Рухомою фазою є гази або рідини, нерухомою фазою є тверда пориста речовина з великою поверхнею або нерухома рідина, нанесена на тверду речовину – носій нерухомої фази.

Розділення речовин у хроматографії може бути засноване не лише на різній адсорбції молекул речовин, але й на інших явищах – іонному обміні, розподілі речовини між двома компонентами, що не змішуються (екстракція) та ін. Хемосорбція для хроматографічного розділення не застосовується, оскільки при необоротній сорбції сполуки, що розділяються, будуть залишатися в колонці і інформації про них на виході із колонки не буде.

Хроматографія – найбільш ефективний та універсальний метод розділення, застосовується до розділення газів та рідин.

Метод хроматографії застосовується для розділення складних сумішей у біології, органічній та неорганічній хімії, в технології. Вперше за допомогою хроматографії були розділені лужноземельні елементи, виділені в чистому вигляді й ідентифіковані нові трансуранові елементи; метод дозволяє розділити навіть ізотопи одного і того ж елемента. Крім того, метод застосовується для концентрування речовин, ідентифікації речовин і кількісного визначення, для препаративних цілей (для очищення хімічних препаратів, виділення індивідуальних речовин із сумішей). За сучасними оцінками приблизно 60 % усіх аналізів у світі виконують із застосуванням хроматографічних методів. Переваги хроматографії, порівняно з класичними методами розділення, полягають у простоті і швидкості проведення процесу розділення, високій роздільній здатності, можливості розділення близьких за властивостями і невеликих за кількістю речовин.

Залежно від способу одержання розрізняють внутрішні і зовнішні хроматограми. При одержанні *внутрішньої* хроматограми компоненти

проби, що розділяються, проходять різну відстань за однаковий час. Після розділення вони знаходяться на нерухомій фазі і там же детектуються (у роботах М. С. Цвета). Внутрішні хроматограми одержують і в площинних варіантах, таких як паперова і тонкошарова хроматографія.

Зовнішні хроматограми одержують у *колонковій хроматографії* – у газовій чи рідинній хроматографії. У цьому випадку всі компоненти проходять однаковий шлях по колонці і, завдяки специфічним взаємодіям з нерухомою фазою, через різний час виходять з колонки і потім можуть бути детектовані. Розміри хроматографічних колонок і їх конструктивне оформлення змінюються в дуже широких межах.

1.1.2 Класифікації методів хроматографічного аналізування

Хроматографічні методи різноманітні, єдиної класифікації для них немає. Найбільш відомі три класифікації методів хроматографічного аналізу:

1. За типом контактуючих фаз, або, точніше, за агрегатним станом рухомої фази.
2. За природою процесів, що відбуваються при розділенні, або, кажуть, за механізмом розділення.
3. За технікою проведення процесу розділення.

За **типом контактуючих фаз** розрізняють такі методи хроматографії:

1. **Газова хроматографія**, в якій рухомою фазою є газ. Якщо нерухомою фазою є тверда фаза, то маємо *газо-твердофазну хроматографію (ГТХ)*, а якщо нерухомою фазою є рідка фаза, то маємо *газо-рідинну хроматографію (ГРХ)*.
2. **Рідинна хроматографія**, в якій нерухомою фазою є рідина. У рідинній хроматографії нерухомою фазою може бути тверда фаза (*рідинно-твердофазна хроматографія – РТХ*) або рідина (*рідинно-рідинна хроматографія – РРХ*).

Класифікація методів хроматографічного аналізу за *природою процесів*, що відбуваються при розділенні речовин, наведена в таблиці 1.1.

За **технікою проведення** процесу розділення розрізняють хроматографію:

- *колонкову*;
- *площинну (паперову та тонкошарову)*;
- *капілярну*.

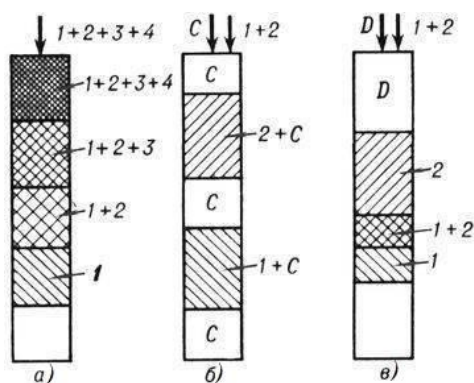
Класифікувати види хроматографічного аналізу можна також за **методикою виконання хроматографічного розділення**, виходячи з властивостей рухомої фази (елюента).

Таблиця 1.1 – Класифікація методів хроматографічного аналізу за природою процесів, що відбуваються при розділенні речовин

Процес, що відбувається при розділенні речовин	Тип хроматографії
Адсорбція	Адсорбційна
Абсорбція (процес поглинання газів, парів всією масою поглинача)	Розподільна
Іонний обмін	Іоннообмінна
Утворення осадів	Осадова
Окисно-відновний процес	Окисно-відновна
Процес комплексоутворення	Адсорбційно-комплексоутворювальна
Процес проникнення молекул через структуру гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою	Гель-проникаюча

За методикою виконання хроматографічного розділення розрізняють *фронтальну, елюентну і витискувальну хроматографії*. При *фронтальному* аналізі рухомою фазою є сама проба, що аналізується. Під час фронтального аналізу досліджувану суміш (рідину або газ) безперервно подають у хроматографічний шар до появи проскоку суміші, яку розділяють. Якщо аналізується суміш кількох компонентів, які розчинені у розчиннику Е, що не сорбується, то першим із колонки буде витікати чистий розчинник. Після насичення сорбенту компонентом **1**, що має менші сорбуючі властивості ніж компоненти **2**, **3**, **4**, із колонки витікає розчин речовини **1** у розчиннику Е. Коли сорбент насичується і наступною речовиною, настає проскок речовини **2** і із колонки витікає розчин речовин **1** і **2** у розчиннику Е. Коли сорбент насичується речовиною **3**, настає проскок речовини **3** і із колонки витікає розчин речовин **1**, **2** і **3** у розчиннику Е і т. д. (рис. 1.1, а).

У цьому методі повне розділення речовин на окремі компоненти не досягається, тому фронтальний аналіз не використовується для препаративного розділення і кількісного визначення речовин. Фронтальний аналіз застосовується для очищення речовин від домішок, якщо ці домішки сорбуються краще, ніж речовина, що очищується. Ця методика може бути застосована для знесолювання води.



а – фронтальна, б – елюентна, в – витискувальна

Рисунок 1.1 – Внутрішні хроматограми

В елюентній (проявній) хроматографії розчинник компонентів суміші, яку розділяють, повинен слабше утримуватись адсорбентом (нерухома тверда фаза), ніж компоненти, що розділяються. Проходячи через колонку, розчинник тягне за собою слабше сорбовані речовини. Таким чином, в елюентній хроматографії рухома фаза виконує тільки транспортну функцію у відношенні до розчиненої речовини.

Колонку, заповнену сорбентом, промивають спочатку чистим розчинником С, після чого у верхню частину колонки вводять порцію досліджуваного розчину речовин **1** і **2** у розчиннику С. Потім колонку безперервно промивають чистим розчинником С (проявником). Завдяки різній спорідненості до нерухомої фази компонентів **1** і **2** суміші, що аналізується, компоненти **1** і **2** рухаються вздовж колонки з різними швидкостями, що обумовлює їх розділення на зони. За достатньої довжини колонки відбувається повне розділення зон, причому в нижній частині колонки буде знаходитися компонент, що менше піддається сорбції (рис. 1.1, б).

Під час *ступінчастого елюювання* застосовують послідовно кілька елюентів. Кожний наступний елюент є більш ефективним до речовини, що елююється. Така методика дозволяє прискорити елюювання компонентів, щоміцно утримуються сорбентом.

Суттєвою перевагою елюентної хроматографії є можливість здійснення повного розділення усіх компонентів суміші, оскільки між кожним із компонентів, що вимиваються, утворюється зона чистого розчинника. Можна розділити на окремі компоненти навіть найбільш складні суміші. Завдяки високій ефективності розділення, елюентний метод є найбільш розповсюдженим методом хроматографічного аналізу. Недолік методу полягає в тому, що внаслідок значного розведення розчинником концентрація компонентів після розділення стає у багато разів меншою, ніж початкова.

Під час *витискувального* аналізу застосовують елюенти, які мають більшу спорідненість до нерухомої фази, ніж розчинена речовина. Колонку, що заповнена сорбентом, промивають спочатку чистим розчинником Е, а потім вводять суміш, що аналізується, наприклад суміш компонентів **1** і **2** у розчиннику Е. Сорбент у колонці промивають не чистим розчинником, а розчином речовини Д, яка сорбується сильніше кожного з компонентів суміші. Коли промивається колонка, усі зони рухаються з однією і тією ж швидкістю, що дорівнює швидкості руху зони речовини Д (витискувача). Компоненти суміші, яка розділяється, виходять із колонки в порядку збільшення сорбційної здатності іонів. Якщо компонент **2** сорбується краще, ніж компонент **1**, то елюент спочатку витісняє компонент **1**, що сорбується менше. Із колонки поступово виходять спочатку компонент **1**, потім компонент **2**. Таким чином, елюент не лише переносить речовини, які аналізують, через хроматографічний шар, але і конкурує з компонентами проби при адсорбції. Недоліком методу є те, що зони компонентів не розділені зоною чистого розчинника, тому має місце накладання зони однієї речовини на зону іншої (рис. 1.1, в).

1.2 Газова хроматографія

1.2.1 Суть методу

Газова хроматографія використовується для розділення і визначення компонентів летких сумішей. Розділення сумішей проводять у спеціальних приладах – хроматографах.

У газовій хроматографії рухомою фазою є газ. Рухома фаза складається з інертного газу-носія (гелій, азот, водень) і зразка, що аналізують, у пароподібній формі. У газо-твердофазній хроматографії (ГТХ) колонку заповнюють твердою речовиною, що здатна адсорбувати на своїй поверхні компоненти, що розділяються; таким чином, нерухомою фазою в ГТХ є тверда речовина. У газо-рідинній хроматографії (ГРХ) колонку заповнюють твердим носієм, на який наносять тонкий шар нелеткої органічної рідини. Ця рідина і є нерухомою фазою.

Розділення компонентів здійснюється при проходженні через колонку пароподібного зразка разом з газом-носієм. Компоненти розподіляються між рухомим газом-носієм і нерухомою фазою і переміщуються по колонці з різними швидкостями, які залежать від природи компонентів, що розділяються, природи нерухомої фази і температури колонки.

Розділення речовин у ГТХ проходить за рахунок численних актів адсорбції на твердій поверхні фази і десорбції з неї. Адсорбція молекул із газової фази на поверхні твердої фази відбувається за рахунок міжмолекулярних взаємодій (дисперсійних, орієнтаційних, індукційних сил), що мають електростатичну природу. Можливе утворення водневого зв'язку, причому вклад цього виду взаємодії значно зменшується з підвищенням температури.

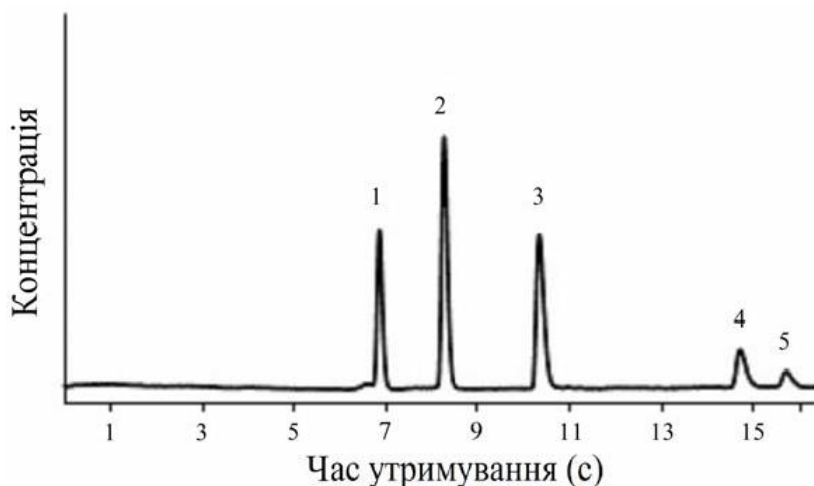
Природа фізико-хімічних процесів, що відбуваються у хроматографічній колонці у газо-рідинній хроматографії, відрізняється від газо-твердофазної хроматографії. Замість процесів адсорбції газів або парів на поверхні твердого сорбенту і десорбції з неї, в колонці відбувається процес розчинення газів або парів, що розділяються, у всій масі тонкого шару рідини нерухомої фази і виділення їх.

Чим довша колонка, тим ефективніше розділення, тим більшу кількість компонентів суміші можна розділити. Розділені компоненти суміші в порядку їх розташування в колонці за допомогою потоку газу-носія подаються в детектор. Газ-носіє грає ту ж роль, що й промивний розчин. Сигнал детектора записується автоматично і отримують зовнішню хроматограму (рис. 1.2).

Метод газової хроматографії не дозволяє автоматично ідентифікувати піки на кривій елюювання. Крива, що наведена на рисунку 1.2., показує тільки, що зразок, який аналізується, містить п'ять компонентів. Ідентифікація компонентів проводиться за часом утримування t_R – часом від моменту введення проби до моменту елюювання речовини до її максимальної концентрації.

Якщо час утримування компонента невідомий, то цей компонент збирають через вихід його з колонки і ідентифікують, наприклад за інфрачервоним спектром. Іноді для ідентифікації речовину виводять з колонки безпосередньо в інфрачервоний спектрометр або мас-спектрометр.

Кількісний склад аналізованої суміші визначають за площами піків компонентів.



1– циклогексан; 2– о-ксилол; 3 – метилнафтаден;
4 – метил антрацен; 5 – фенантрен

Рисунок 1.2 – Вихідна хроматограма при розділенні суміші ароматичних і неароматичних вуглеводнів

1.2.2 Обладнання газохроматографічної системи, складові ГХ-систем

Більшість газохроматографічних установок містять елементи, що схематично зображені на рисунку 1.3.

Газ-носії. Основна функція газу-носія – перенесення речовин через колонку. Для цього підходить будь-який газ, але можливість їх використання на практиці обмежується низкою умов:

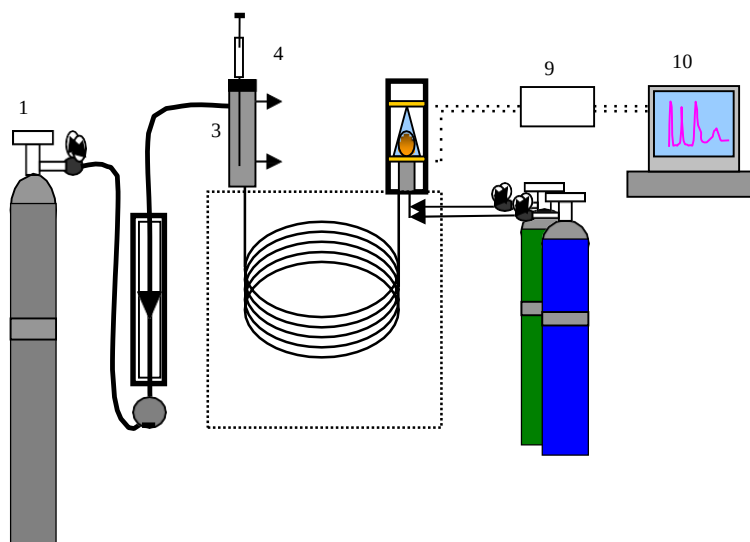
1. Газ-носії повинен бути інертним, тобто не повинен взаємодіяти з компонентами проби і з матеріалами хроматографічної системи.

2. Вибираючи газ-носії, слід враховувати доступність, вартість, чистоту газу і правила техніки безпеки. При роботі з аргоновим детектором слід висушувати газ перед використанням. При роботі з вибухонебезпечним воднем слід ретельно дотримуватись правил техніки безпеки.

3. Остаточний вибір газу-носія обумовлений типом детектора (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Газохроматографічні детектори

Детектор	Газ-носії
Катарометр	He, H ₂ , N ₂
Детектор з іонізації в полум'ї	He, N ₂
Лужний полуменово-іонізаційний (термо-іонний) детектор	He, N ₂
Детектор електронного захоплення	N ₂ , Ar + 10% CH ₄
Аргоновий іонізаційний детектор	Ar
Гелієвий детектор	He



- 1 – балон з газом-носієм і газовий редуктор для регулювання;
 2 – система контролю загальної витрати газу (з вентелем і ротаметром);
 3 – інжекторний блок; 4 – мікрошприц з пробою; 5 – колонка, що розділяє;
 6 – колоночний термостат з функцією програмування температури;
 7 – детектор (показаний полуменово-іонізаційний детектор);
 8 – гази для створення полум'я; 9 – аналого-цифровий перетворювач (АЦП);
 10 – комп'ютерна система реєстрації і обробки даних

Рисунок 1.3 – Схема газового хроматографа

Введення проби. Проба, призначена для аналізування, вводиться до хроматографічної системи через випарювач. Це може бути камера, яка розташована ізольовано від колонки, або ж випарювачем слугує початок самої колонки. При механічному введенні проби використовують шприц з тонкою голкою або дозуючу петлю. Рідини вводять за допомогою шприца (рис. 1.4) через самоущільнюючу прокладку, а гази – за допомогою газового шприца або петлі. Дозуюча петля – це пристрій, через який проходить або проба або газ-носії. Петлю продувають, щоб витіснити повітря,

попередню пробу чи газ-носій, а потім перекривають для ізолювання проби. Коли вентиль відкривають, газ-носій подає пробу у колонку.

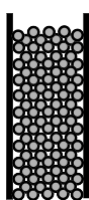


Рисунок 1.4 – Мікросприця

Хроматографічна колонка. Тверді наповнювачі хроматографічних колонок у газо-твердофазній і газо-рідинній хроматографії. Вибір температури хроматографічної колонки.

Для розділення газоподібних речовин, як правило, використовують колонку діаметром біля 0,6 см і довжиною від 60 см і більше. Чим менше діаметр колонки, тим вище її ефективність. Трубку для колонки виготовляють із нержавіючої сталі, скла або плавленого кварцу і заповнюють сорбентом (нерухомою фазою). У наш час плавлений кварц набуває все більшого застосування для виготовлення колонок.

Колонки можуть бути набивними (насадковими) або капілярними (рис. 1.5).



Набивна колонка



Порожнистий капіляр



Тонкошаровий капіляр

Рисунок 1.5 – Колонки в газо-адсорбційній хроматографії

У газо-твердофазній (газо-адсорбційній) хроматографії як нерухому фазу для набивних колонок застосовують неорганічні сорбенти, такі як алюмосилікати лужних металів (молекулярні сита), оксид алюмінію, активоване вугілля, макропористі силікагелі (силохром, порасил, сферосил), а також пористі аморфні полімери, такі як сополімери стирена і дивінілбензена (порапак, хромосорб В).

Відомо шість різновидів порапаків: N, P, Q, R, S і T. Тип Q є найбільш універсальним полімерним сорбентом, він неполярний на відміну від порапака Р. Інші типи цього сорбента характеризуються середньою полярністю. На колонках з порапаком не відбувається адсорбція полярних сполук, тому такі колонки застосовують для швидкого відокремлення сильнополярних сполук. Порапаки особливо цінуються за свою властивість швидко відокремлювати пари води від полярних і неполярних органічних сполук. На порапаках розділяють гідриди металів (Ge, As, Sn, Sb).

Найбільш широко метод газо-адсорбційної хроматографії застосовують під час аналізування сумішей газів, низькокиплячих вуглеводнів,

що не містять активних функціональних груп. Для розділення O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 з успіхом застосовують глинисті матеріали. На молекулярних ситах (високопористих природних алюмосилікатах і синтетичних кристалічних матеріалах), пори яких мають приблизно однакові розміри (0,4...1,5 нм), можна розділити ізотопи водню. Питомі поверхні сорбентів для газо-адсорбційної хроматографії значно більші, ніж в газо-рідинній хроматографії (табл. 1.3).

Адсорбенти для газо-адсорбційної хроматографії перед використанням зазвичай активують при 500 °С протягом 4...8 годин.

Для попереднього нагріву колонку поміщають у термостат. Короткі набивні колонки встановлюються всередині термостату випрямленими або в U-подібній формі. Для того щоб помістити в термостат довгу колонку, її скручують у спіраль або згинають у вигляді кількох U-подібних ділянок.

Таблиця 1.3 – Тверді наповнювачі хроматографічних колонок

Наповнювач	Максимальна робоча температура °С	Питома площа поверхні, м²/г	Застосування
Силікагель	400	1,5...500	Усі хроматографічні задачі
Активоване вугілля	400	1 300	Неорганічні гази
Сополімери полістирена	275	50...800	Низькомолекулярні, полярні речовини
	250	100...600	
Діатоміт	400	0,5...4	Носій для ГЖХ
Тефлон	250	7...8	Сильно полярні речовини

Оптимальна робоча температура колонки визначається природою зразка. Зазвичай колонку використовують за самої високої температури, при якій можна досягти необхідного ступеня розділення. Під час аналізування складних зразків доцільно застосовувати програмування температури, збільшуючи її безперервно за лінійним законом або підвищуючи її ступінчасто. Програмування температури дозволило розширити можливості багатьох хроматографічних методик. При цьому низькокиплячі сполуки розділяються за відносно низької температури, а висококиплячі сполуки – за відносно високої температури.

Капілярною колонкою в газо-адсорбційній хроматографії може бути порожнистий капіляр з активованою внутрішньою стінкою, але частіше на внутрішню стінку капіляра наносять тонкий шар адсорбента близько 10 мкм (тонкошаровий капіляр) (рис. 1.6).

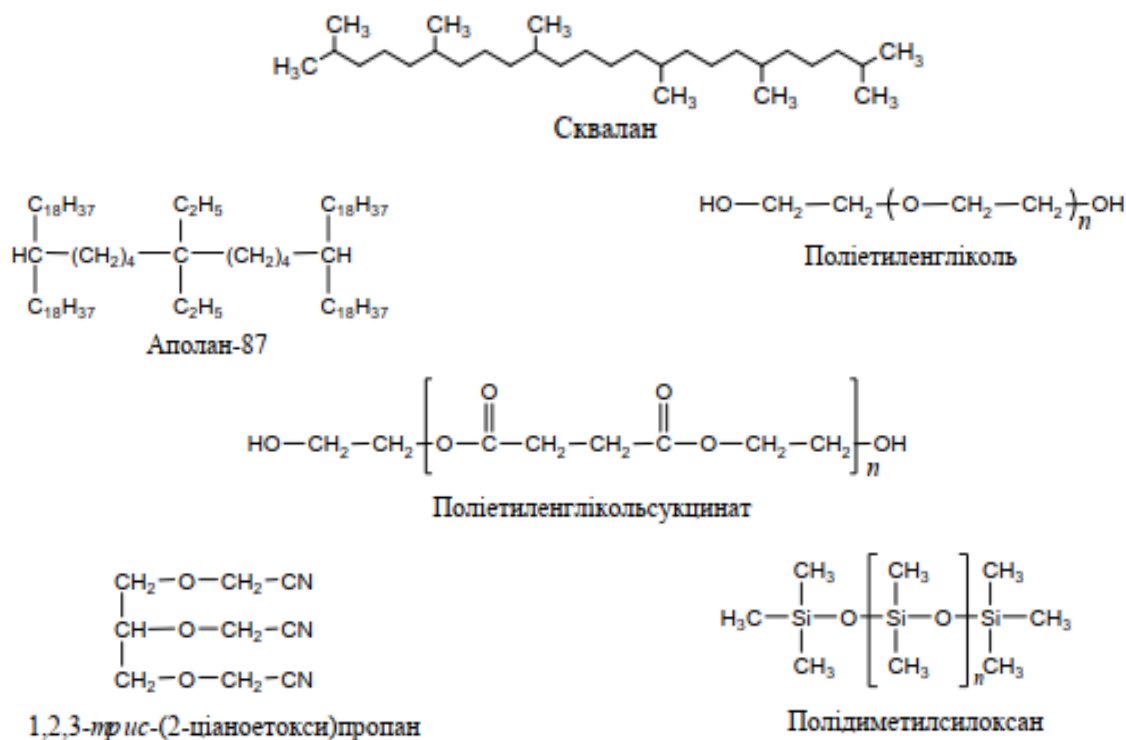


Рисунок 1.6 — Структурні формули деяких рідких фаз

Застосування газо-адсорбційної хроматографії обмежене невеликим вибором сорбентів і необхідністю постійно замінювати або дегазувати адсорбційну колонку. Тому для розділення газоподібних і летких компонентів надають перевагу використанню газо-рідинної хроматографії.

У газо-рідинній хроматографії використовуються прилади такого ж типу, як в газо-адсорбційній хроматографії. Установки відрізняються тільки твердими носіями. У газо-рідинній хроматографії на твердому носії необхідно закріпити нерухому рідку фазу. Матеріал носія повинен бути інертним у відношенні до рухомої фази, але він повинен абсорбувати і утримувати нерухому рідку фазу. Ідеальний матеріал носія нерухомої фази складається з маленьких гомогенних сферичних часточок розміром 150...200 мкм, які хімічно інертні, термічно і механічно стійкі і мають питому поверхню 0,5...20 м²/г. Більшість твердих носіїв для ГРХ готують з діатомової землі, що складається із скелетів викопних діатомових (кремнієвих) водоростей, побудованих з аморфного гідратованого силікагеля з домішками оксидів металів (цей матеріал відомий також під назвою кизельгур). Діатомітові носії можна застосовувати безпосередньо або після попередньої обробки диметилдихлорсиланом (для блокування поверхневих гідроксильних груп) з наступним промиванням метанолом.

Така обробка інактивує поверхню (зменшує адсорбційну активність твердого носія). Для видалення оксидів металів діатомові землі можна обробити кислотою. Як носій застосовують також гранульований фторопласт, порошок або кульки зі скла, кристалічний натрій хлорид, металеві спіралі, носії на основі силікагелю.

Стаціонарні рідкі фази в газо-рідинній хроматографії. Вибір нерухомої рідкої фази (НРФ) є самим складним завданням при підборі умов розділення в ГРХ. НРФ повинна бути нелеткою, щоб не відбувалася десорбція її з колонки, і термічно та хімічно стійкою. Температура кипіння НРФ повинна бути приблизно на 100 °С вище температури колонки. НРФ повинна забезпечувати різні коефіцієнти розподілу для компонентів, що розділяються, тобто володіти певною селективністю. Однак коефіцієнти розподілу не повинні бути занадто великими і занадто малими, інакше утримування компонентів буде занадто сильним або настільки слабким, що відбувається швидке елюювання.

За хімічним складом нерухомі фази поділяють на такі класи:

- вуглеводні (сквалан, парафінове масло, апієзонові мастила, алкілнафталени, поліфеніловий ефір);
- силосани (метилсилосан, метилфенілсилосан, нітрилсилосан, поліефірсилікони);
- етери і естери, полігліколі; фталати і фосфати.

За полярністю рідкі фази розподіляють на три типи: неполярні (насичені вуглеводні, силосани та ін.), які підходять для розділення насичених або галогенованих вуглеводнів; помірно полярні фази (естери, нітрили та ін.) і полярні фази (поліетиленгліколі, гідроксиламіни та ін.). Типові полярні рідкі фази містять функціональні групи $-\text{CN}$, $> \text{C} = \text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$ або поліефірні групи. Вони володіють селективністю у відношенні до спиртів, органічних кислот і амінів. У таблиці 1.4. вказані температурні діапазони і полярності рідких фаз, що використовуються в ГРХ. Структурні формули деяких з них подані на рисунку 1.6.

Застосування як рідкої фази кремнійорганічних полімерів пов'язано значною мірою з їх стійкістю до високих температур.

Існує багато різних можливих механізмів взаємодії компонентів суміші, що розділяються, з нерухомою рідкою фазою: *утворення водневих зв'язків, взаємодія за донорно-акцепторним типом, утворення комплексів з переносом заряду, наприклад, між ароматичним вуглеводнем і іоном металу* тощо. Однозначно обґрунтованих теоретично способів вибору рідкої фази не існує у зв'язку зі складністю процесів, що протікають, і недостатньо розробленою теорією розчинів. Під час вибору рідкої фази виявилось корисним правило: «подібне розчиняється у подібному». У зв'язку з цим правилом для розділення сумішей двох речовин вибирають рідку фазу, близьку за хімічною природою до одного з компонентів. Кращий підхід до вибору нерухомої рідкої фази – ретельний аналіз опублікованих експериментальних даних про розділення тих же самих або подібних сполук.

Таблиця 1.4 – Нерухомі рідкі фази в газо-рідинній хроматографії

Сполуки, що розділяються	Рідка фаза	Температура, °C	Полярність
Вуглеводні	Сквалан	20...150	Неполярна
	Аполан-87	50...300	Неполярна
Полігліколі	Поліетиленгліколь (карбовакс)	50...225	Полярна
Естери	Етиленгліколь сукцинат	100...200	Сильно-полярна
	Діізодецил-адипат	20...125	Середньо-полярна
Сполуки, що містять нітроген	1,2,3-Трис-(2-ціаноексі) пропан	110...200	Полярна
Силікони	Метилсилоксани (OV-1, SE-30)	20...300	Неполярна
	Фенілсилоксани (OV-22)		Середньополярна
	Нітрилсилоксани (OE-4178)		Сильнополярна

Нерухому рідку фазу наносять на носій для *набивних* колонок таким чином. Рідку фазу розчиняють у відповідному об'ємі леткого розчинника, наприклад етеру, потім змішують розчин і тверду речовину при легкому перемішуванні, щоб не дробити часточки сорбента, і випарюють розчинник нагріванням суміші. Після цього заповнюють колонку, стараючись уникнути утворення порожнин.

Капілярні колонки в газо-рідинній хроматографії. Ефективність розділення сумішей суттєво підвищується у *капілярній хроматографії*. Капілярні колонки в *газо-рідинній хроматографії* бувають двох типів:

1. Капілярні колонки, що не містять носія. У цьому випадку *нерухома рідка фаза розподілена на стінках капіляра*. Це можна виконати пропускаючи через колонку-капіляр концентрований розчин рідкої фази або випарюючи розчинник із колонки, що повністю заповнена сильно розведеним розчином. Товщина плівки становить 0,01...1 мкм.

2. Капілярні колонки з пористим шаром носія, просоченого рідкою фазою (товщина шару 1...5 мкм).

Капілярні колонки можуть бути довжиною 10...100 м і внутрішнім діаметром 0,25...0,35 мм і менше.

Приготування капілярних колонок у лабораторії пов'язано з великими труднощами, тому їх доцільно купувати в готовому вигляді. Проба для аналізування в капілярних колонках зменшується в 1 000 разів і більше, порівняно з набивними колонками; значно скорочується витрата газу-носія і тривалість аналізування.

1.2.3 Застосування газо-рідинної хроматографії

Метод газо-рідинної хроматографії знайшов широке застосування:

1. Для аналізувння нафти і продуктів переробки нафти.
2. Для аналізувння розчинників для лаків (сумішей вуглеводнів, спиртів, кетонів і інших кисневмісних сполук) і летких компонентів фарб.
3. У біохімічному і клінічному аналізі, в тому числі для аналізувння жирних кислот і стероїдів.
4. Для вивчення складу природних продуктів.
5. Для виділення і ідентифікації слідових кількостей різних компонентів у харчових продуктах, в тому числі компонентів, які надають продуктам смак, колір і запах.
6. Для визначення ароматизаторів у косметичних продуктах і вивчення природи інших компонентів у цих продуктах.
7. Для аналізувння гербіцидів, пестицидів, добрив.
8. Для аналізувння різних промислових продуктів, наприклад, пластмас, продуктів переробки кам'яного вугілля, алкогольних напоїв, мила і синтетичних миючих засобів.
9. Для визначення термодинамічних характеристик реакцій у системі газ – рідина, наприклад, коефіцієнтів активності.
10. Для розділення неорганічних речовин. При аналізуванні нелетких неорганічних речовин їх переводять у леткі сполуки; як нерухому фазу застосовують розплавлені суміші солей, наприклад, евтектичну суміш, яка складається з NaNO_3 , KNO_3 і LiNO_3 .

1.2.4 Детектори

Для визначення складу газів, що виходять із колонки, застосовують детектори. Є різні типи детекторів. Диференціальні детектори вимірюють концентрацію компонента на виході з колонки у даний момент часу. При виході чистого газу-носія такий детектор дає нульовий сигнал. Інтегральні детектори реєструють загальну кількість компонента, що елюється за деякий проміжок часу. У більшості хроматографічних приладів використовують диференціальні детектори. Детектор є перетворювачем «хімічного сигналу» компонента проби на електричний – струм або напругу. Далі відбувається посилення або перетворення сигналу на аналогову напругу з наступним перетворенням його на цифрову форму. Реєструючий пристрій диференціального детектора виписує серію піків, в ідеальному випадку, форму кривої Гаусса, причому кожний пік відповідає появі в детекторі певного компонента.

Найбільш важливі характеристики детекторів, які визначають їх вибір: чутливість, точність, число порядків лінійного діапазону градуовального

графіка. Основні характеристики детекторів, що застосовуються в газовій хроматографії, наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Характеристики газо-хроматографічних детекторів

Детектор	Аналізовані гази	Нижня межа детектування	Кіл-ть порядків лінійного діапазону
Катарометр	Будь-які гази	10 нг	4
Детектор з іонізації в полум'ї (ПІД)	Органічні гази	100 пг	6...7
Термоіонний детектор (ТІД)	Гази, що містять Нітроген і Фосфор	1...10 пг	3...4
Детектор електронного захоплення (ЕЗД)	Гази, що містять Галоген, Сульфур і Нітроген	1,0...0,001 пг	2...3
Фотоіонізаційний детектор (ФІД)	Органічні гази	20 пг	7
Мас-спектрометричний детектор (МСД)	Сполуки різної природи	1 пг	5

Детектуюча система газового хроматографа може мати одночасно кілька детекторів: один універсальний і ряд селективних детекторів. У різних типах детекторів застосовуються різні принципи. Найбільш універсальними детекторами в газовій хроматографії є детектор з теплопровідності (*катарометр*) і *іонізаційні детектори*.

Принцип роботи іонізаційних детекторів заснований на зміні іонного струму, викликаного введенням у детектор аналізованої речовини. Іонний струм виникає під дією джерела іонізації і електричного поля між електродами детектора. У якості джерела іонізації використовують:

- полум'я (полуменево-іонізаційний детектор); електронну і іонну емісію (термоіонний детектор); радіоактивні ізотопи (детектор електронного захоплення);
- фотоіонізацію (фотоіонізаційний детектор).

Катарометр (детектор з теплопровідності). У цьому детекторі теплопровідність газу-носія – гелію або водню – знижується у присутності розчиненої речовини. Теплопровідність гелію і водню приблизно у 6...10 разів вище, ніж органічних сполук. Інші гази-носії не можуть бути використані у цьому детекторі, оскільки їх теплопровідність надто мало відрізняється від теплопровідності речовин, що детектуються.

До схеми детектора (рис. 1.7) входять дві дротяні опори з платини або вольфраму, що утворюють плечі містка Уїтстона. Одне плече контактує з чистим газом-носієм (опір порівняння), друге плече – з газом-носієм, що містить розділені компоненти.

Обидві металічні дротинки знаходяться у нагрітому стані, для чого через них пропускається постійний електричний струм. Два інших плеча містка Уїтстона являють собою змінні опори R_3 і R_4 (див. рис. 1.7). Якщо обидві дротинки омиваються чистим газом-носієм (опір їх однаковий), то місток знаходиться у рівновазі. Будь-яка сполука, що попадає в детектор, викликає зменшення теплопровідності газу. При цьому кількість теплоти, яка відводиться від нагрітої дротинки, зменшується і збільшується температура дротинки з наступним збільшенням її опору. При цьому відбувається розбалансування містка і виникає електричний сигнал.

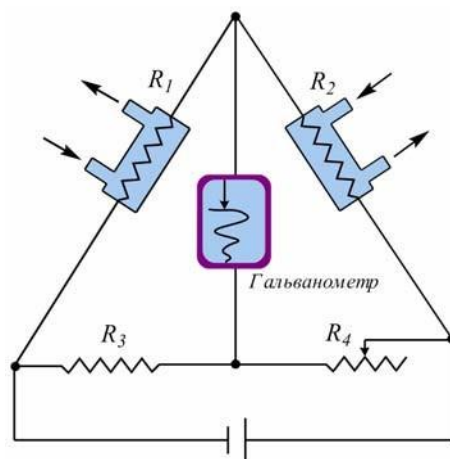


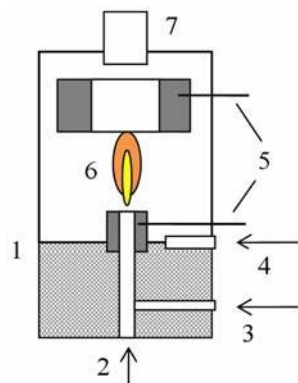
Рисунок 1.7 – Схема детектора з теплопровідності (катарометра)

Чутливість детектора становить приблизно 10^{-12} г/с, тобто витрати речовини в грамах за 1 с (масовій швидкості), а не кількості визначуваної речовини. На чутливість катарометра сильно впливає теплопровідність газу-носія, тому необхідно використовувати гази-носії з максимально можливою теплопровідністю (водень або гелій). Краще використовувати гелій з огляду на техніку безпеки.

Слідові кількості компонента газової проби можна визначити, використовуючи другий компонент суміші як газ-носії. Наприклад, визначення слідових кількостей криптону в азоті або в повітрі є дуже важкою задачею, тому що криптон «ховається» в розмитому задньому фронті піку азоту. Якщо ж таку пробу аналізувати, використовуючи в якості газу-носія азот, то азот у пробі стає «невидимим» для катарометра і можна виявити навіть невеликі кількості криптону.

Полуменево-іонізаційний детектор. Полуменево-іонізаційний детектор був запропонований у 1958 р. Мак-Уіл'ямом і Д'юаром.

Принцип дії полуменево-іонізаційного детектора полягає в тому, що більшість органічних речовин у процесі горіння в повітряно-водневому полум'ї утворюють заряджені частинки. (Зазвичай газ, що потрапляє в детектор, має такий склад: 1 частина газу-носія, 1 частина водню і 10 частин повітря.) Механізм іонізації сполук у полум'ї неоднозначний.



1 – корпус; 2 – вхід рухомої фази після колонки; 3 – подача водню;
4 – подача кисню; 5 – електроди; 6 – полум'я; 7 – вихід газів
Рисунок 1.8 – Схема полуменево-іонізаційного детектора

Іони, що утворюються під час згоряння органічної речовини, рухаються до циліндричного платинового електроду (катода), що розташований навколо пальника (рис. 1.8). Концентрацію іонів визначають вимірюванням електричної провідності полум'я між катодом і анодом. Концентрація іонів прямо пропорційна кількості атомів карбону, що надходять до полум'я. Чисто водневе полум'я має дуже низьку електричну провідність.

Полуменево-іонізаційний детектор набагато чутливіший, ніж детектор з теплопровідності, дозволяє виявляти до 10^{-10} г карбону/с (швидкість потоку атомів карбону). Цей детектор чутливий тільки до сполук, які іонізуються у полум'ї, тобто до карбоновмісних сполук з C–C і C–H зв'язками. Детектор не чутливий до неорганічних газів, таких як O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , H_2S , NH_3 , CS_2 .

Лужний полуменево-іонізаційний (термоіонний) детектор. Термоіонний детектор за конструкцією подібний до полуменево-іонізаційного детектора, тільки елюат із колонки не змішується з воднем, а згоряє у повітрі. На зрізі сопла пальника розміщені кристали солей лужних металів – $CsBr$ або Rb_2SO_4 , які збагачують полум'я іонами Cs^+ або Rb^+ . Термоіонний детектор застосовується як специфічний детектор для сполук, що містять фосфор і нітроген. Його чутливість до цих елементів у 10 000 разів вище, ніж до карбону.

Детектор електронного захоплення. У детекторі електронного захоплення для створення постійного струму під дією радіоактивного джерела іонізується газ-носіє (як правило, азот), що пройшов через хроматографічну колонку. Для іонізації використовують TiH_2 , який містить деяку кількість тритію ^3H , або нікелева фольга, яка містить ^{63}Ni . Обидва ізотопи – β -випромінювачі, хоча можуть бути використані і α -випромінювачі. Ступінь іонізації сильно залежить від концентрації вільних електронів. Присутність в елюаті сполуки, яка здатна захоплювати електрони, призводить до зменшення іонного струму пропорційно до концентрації цієї сполуки.

Детектор електронного захоплення чутливий до сполук, що містять галогени, фосфор, сульфур, нітроген, а також до поліядерних ароматичних сполук, нітросполук і деяких кетонів, дозволяє виявляти до $10^{-12} \dots 10^{-15}$ г

речовини. Цей детектор зручний для аналізування низьких концентрацій пестицидів, оскільки вони містять фосфор або хлор. Детектор електронного захоплення малочутливий до естерів і вуглеводнів.

Аргоновий іонізаційний детектор. У цьому випадку газом-носієм є аргон, який до введення в колонку збуджують шляхом опромінення β -променями. Аргон має дуже високу енергію збудження (11,7 еВ), яка вище потенціалу іонізації більшості газів. Зіткнення збуджених атомів аргону з молекулами визначуваної речовини супроводжується передачею енергії і іонізацією молекул, якщо їх потенціал іонізації не більше 11,7 еВ; атоми аргону при цьому не іонізуються. Іонізація молекул визначуваних речовин приводить до виникнення струму, який подають на підсилювач. Чутливість детектора становить приблизно 10^{-14} г/с. Детектор мало чутливий або не чутливий взагалі до води, постійних газів (O_2 , N_2 , H_2), CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 і фторвуглеводнів, але має майже однакову чутливість до усіх інших сполук. Детектор перестає функціонувати при концентраціях визначуваних речовин в аргоні, які дорівнюють або перевищують 0,1 %.

Гелієвий іонізаційний детектор. У цьому випадку роль газу-носія виконує гелій, атоми якого до введення в колонку збуджують опроміненням β -променями тритієвого джерела. Енергія збудження атома очищеного гелію становить 19,8 еВ. Збуджений гелій може іонізувати будь-яку речовину, тому його застосовують як газ-носіє для ідентифікації тих газів, які не надають сигналу при проходженні через аргоновий детектор. Чутливість детектора сягає приблизно 10^{-14} г/с.

Принцип дії *фотоіонізаційного детектора* полягає в іонізації молекул, що елюються з хроматографічної колонки під дією вакуумного УФ-випромінення.

Найбільш інформативним і чутливим детектором, що використовується в газовій хроматографії, є мас-спектрометричний детектор (МСД). Принцип дії детектора заснований на тому, що при іонізації молекули у вакуумі утворюється група характеристичних іонів (однократно іонізованих молекул або їх фрагментів). Детектор реєструє кількість утворених іонів, пропорційне кількості речовини, що надходить. Одночасно з записом хроматограми (залежності повного іонного струму від часу) в будь-якій її точці, як правило, на вершині хроматографічного піку, може бути зареєстрований мас-спектр (залежність інтенсивності іонного струму від відношення маси іону до його заряду).

1.2.5 Обробка газохроматографічного сигналу

Проходження в детекторі газу-носія без проби, що аналізується, викликає на хроматограмі фоновий сигнал детектора, зміна якого у часі називається нульовою або фоновною лінією (рис. 1.9). Якщо точка A' на рисунку 1.9 відповідає введенню проби, що аналізують, точка A – появі на виході

якогось компонента, що не сорбується, а точка B появи аналізованої речовини, то лінію $A'AB$ і її уявне продовження BF називають нульовою лінією.

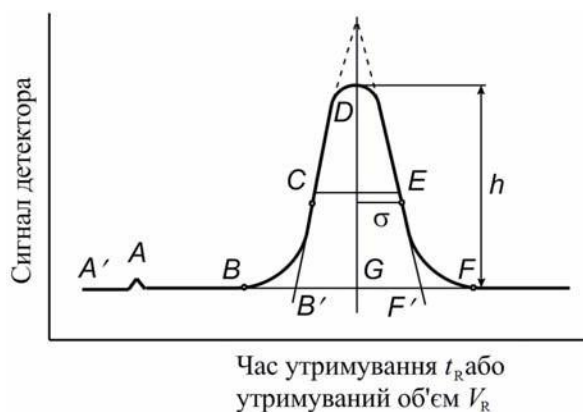


Рисунок 1.9 – Хроматографічний пік

Нульова лінія завжди має коливання (рис. 1.10), які можна розподілити на шум (флуктуаційні коливання) і дрейф (зміщення нульової лінії вгору від осі часу).

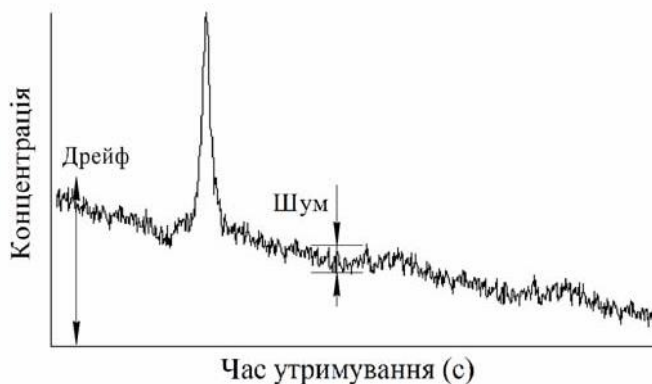


Рисунок 1.10 – Вихідна хроматограма

При проходженні через детектор разом з газом-носієм компонента, що аналізується, відбувається відхилення рівня сигналу детектора від нульової лінії. Це відхилення відображується на хроматограмі у вигляді симетричного піку (крива BDF, див. рис. 1.9). Хроматографічні піки також називають хроматографічними смугами або зонами.

Хроматографічний пік має такі характеристики:

- **час утримування піку t_R** – час від моменту введення проби до моменту елюювання максимуму піку;
- **основа піку** – уявне продовження нульової (фонової) лінії під піком (фонові лінії між краями піку на диференціальній хроматограмі) (лінія BF на рис. 1.9).
- **площа піку** – площа, що знаходиться між максимумом піку і його основою;
- **висота піку** – відстань між максимумом піку і основою піку (відстань DG на рис. 1.9);

– **ширина піку на половині висоти $b_{1/2}$ (напівширина піку)** – відрізок прямої, яка паралельна основі піку і проходить на половині його висоти між точками перетину прямої з обома гілками піку (відстань CE на рис. 1.9), вимірюється в секундах.

Ширина піку біля основи w – відстань між точками перетину нульової лінії з дотичними до хроматографічної кривої в точках перегину (відстань $B'F'$ на рис. 1.9) вимірюється в секундах.

Час утримування – якісна характеристика компонента, що аналізується, використовується для віднесення піку до якого-небудь компонента (речовини). **Загальний час утримування t_R** – загальний час перебування речовини у хроматографічній колонці. **Загальний час утримування** складається з двох складових – часу перебування речовини в рухомій і нерухомій фазах.

Щоб врахувати вплив тиску і температури, замість часу утримування часто застосовують об'єм утримування. **Загальний утримуваний об'єм V_R** – об'єм елюенту, що пройшов через колонку від моменту введення проби до появи максимуму піку відповідного компонента. Цей об'єм включає і **мертвий об'єм V_m** – об'єм рухомої фази, що пройшов через колонку між точкою введення і точкою детектування (виходу газу-носія) (рис. 1.11).

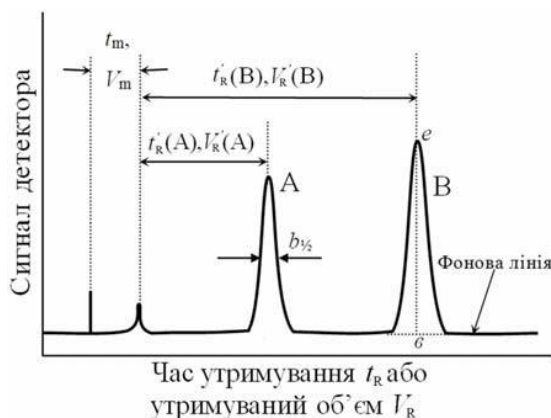


Рисунок 1.11 – Хроматограма бінарної суміші компонентів A і B

Мертвий об'єм включає об'єм колонки, який не зайнятий сорбентом, об'єм комунікацій від пристрою введення проби до колонки і від колонки до детектора. Загальний об'єм утримування V_R і мертвий об'єм V_m отримують множенням відповідного часу утримування на **об'ємну швидкість потоку рухомої фази F_c (см³ за хв)**:

$$V_R = F_c \cdot t_R;$$

$$V_m = F_c \cdot t_m.$$

Різниця $V_R - V_m$ називається **виправленим або зведеним утримуваним об'ємом** і позначається V' (див. рис. 1.11):

$$V' = V_R - V_m$$

Відповідно, виправлений (зведений) час утримування t' – це загальний час утримування мінус мертвий час (див. рис. 1.11):

$$t'_R = t_R - t_m$$

Мертвий час дорівнює часу проходження через колонку компонента, що не сорбується (газу-носія).

Будь-який процес розподілу речовини між двома фазами характеризується **коефіцієнтом розподілу** D_c . У цьому випадку D_c – відношення аналітичних (загальних) концентрацій компонента в нерухомій і рухомій фазах:

$$D_c = \frac{\text{кількість компонента} / \text{см}^3 \text{ нерухомої фази}}{\text{кількість компонента} / \text{см}^3 \text{ рухомої фази}}$$

Виправлений утримуваний об'єм V' пов'язаний з коефіцієнтом розподілу D_c простим співвідношенням

$$V'_R = D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}$$

Цей вираз – основне рівняння хроматографії, яке показує, що виправлений об'єм V' пропорційний коефіцієнту розподілу і об'єму нерухомої фази.
Добуток

$$\frac{D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}}}{V_m}$$

називають коефіцієнтом (фактором) ємності k' . Із експериментальних даних його розраховують за формулою

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m} \quad \text{або} \quad k' = \frac{t'_R}{t_m}$$

Фактор ємності k' показує, наскільки сильно затримується нерухомою фазою речовина, що хроматографується. При малому значенні k' компонент слабо утримується колонкою, при великому k' збільшується час хроматографування. Оптимальне значення $k' = 1,5 - 4$. Величину k' можна змінювати, змінюючи коефіцієнт розподілу D_c , об'єм нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази}}$ і мертвий об'єм V_m .

Площа і висота піку – кількісні характеристики, що використовуються для розрахунку кількості компонента у пробі.

Ширина піку на половині висоти піку (напівширина піку) – характеристика, що використовується для оцінювання симетрії піку. Напівширина піку для розподілу Гаусса дорівнює $2,35\sigma$.

У хроматографічному аналізі слід намагатися отримати хроматограми з гауссовими піками. Асиметричність хроматографічної смуги свідчить про нелінійну ізотерму адсорбції, що може призвести до менш точних результатів кількісного аналізу. Для визначення приналежності форми хроматографічного піку до кривої Гаусса можна використовувати відношення ширини піка біля основи w до ширини піка на половині висоти $b_{1/2}$. Для істинно гауссових піків повинна справджуватися рівність

$$w = 1,700 b_{1/2}.$$

У першому наближенні можна вважати пік гауссовим, якщо чисельне значення цього відношення знаходиться у межах 1,67–1,73.

Після отримання хроматограми програмою автоматично проводиться її обробка, яка включає в себе кілька етапів:

фільтрацію шумів – згладжування нульової лінії хроматограми;

розмітку піків – визначення базової лінії під піками, знаходження початку, вершини і закінчення піку і вимірювання його параметрів (час утримування, площа, висота, ширина на половині висоти);

якісний аналіз (ідентифікацію піків) – віднесення піків на хроматограмі до того чи іншого компонента. Якісний аналіз проводять шляхом порівняння характеристик утримування невідомих речовин, що входять до складу суміші, яка аналізується, з характеристиками утримування стандартних речовин.

1.2.6 Кількісне аналізування у газовій хроматографії

В основі кількісного хроматографічного аналізування лежить залежність площі (або висоти) хроматографічного піку від вмісту визначуваного компонента. Площі хроматографічних піків S вимірюються автоматично за допомогою електронних інтеграторів, що входять до складу сучасних хроматографів. Поряд з цим застосовують і інші способи:

а) графічно знаходять висоту піку h і ширину піку на половині висоти $b_{1/2}$. Для гауссового піку

$$S = 1,065 b_{1/2} h;$$

б) будують трикутник, проводячи дотичні до обох сторін піку і сполучають їх третьою лінією, яка паралельна нульовій лінії. Площа отриманого трикутника ($1/2 wh'$) становить 96 % від площі піку. Таким чином, площу піка розраховують за формулою

$$S = 0,516w h',$$

де h' – висота трикутника;

в) вирізають піки і зважують їх на аналітичних терезах.

Цей спосіб рекомендують застосовувати для несиметричних піків. Основними методами у кількісному хроматографічному аналізі є:

- метод нормування;
- метод нормування з використанням поправкових коефіцієнтів;
- метод зовнішнього стандарту (метод абсолютного градування);
- метод внутрішнього стандарту.

У **методі нормування** суму усіх площ (або суму висот) піків приймають за 100 %. Тоді відношення площі (або висоти) окремого піку до суми площ (або висот) усіх піків, помножене на 100, буде характеризувати масову частку (%) компонента в суміші. Такий метод можна застосовувати лише тоді, коли детектор однаково чутливий до кожного з компонентів суміші, тобто компоненти суміші, узяті в однакових кількостях, дають однакові площі піків.

Метод нормування з використанням поправкових коефіцієнтів застосовують тоді, коли чутливість детектора різна у відношенні до кожного компонента проби. У цьому методі за 100 % приймається сума параметрів піків (площ або висот) з врахуванням чутливості детектора. Різниця в чутливості детектора враховується за допомогою поправкових коефіцієнтів для кожного компонента f_x, f_y, f_z . Формула для розрахунку у цьому випадку записується так:

$$\omega(\%)(X) = \frac{S_x f_x \cdot 100}{S_x f_x + S_y f_y + S_z f_z}.$$

Поправкові коефіцієнти визначають з додаткового експерименту і розраховують за формулою

$$f_x = \frac{S_{ст} C_x f_{ст}}{S_x C_{ст}},$$

яка виводиться з пропорції

$$\frac{S_x f_x}{S_{ст} f_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}},$$

де C_x і $C_{ст}$ – концентрації визначуваної і стандартної речовини.

Метод зовнішнього стандарту (метод абсолютного калібрування) використовують при аналізуванні окремих речовин або компонентів простих сумішей, а також при визначенні вмісту мікродомішок. Метод не вимагає розділення всіх компонентів суміші. У цьому методі готують серію стандартних розчинів визначуваного компонента, вводять у хроматограф однакові об'єми їх і визначають площі піків (або висоти). Результати подають у вигляді градувального графіка або рівняння, отриманого при обробці градувального графіка за методом найменших квадратів. Коефіцієнт чутливості детектора до компонента, що аналізується, визначають як тангенс кута нахилу градувального графіка до осі абсцис. (У тих випадках, коли коефіцієнт чутливості детектора до компонента, що аналізується, наперед відомий, градування хроматографа не проводиться). Далі визначають ті ж характеристики піків (площу або висоту) у суміші, що аналізується,

і за градувальним графіком (або рівнянням) знаходять концентрацію аналізованої речовини. *Метод внутрішнього стандарту* застосовують за відсутності на хроматограмі піків деяких компонентів суміші, що аналізується. Метод заснований на тому, що в дану суміш вводять певну кількість стандартної речовини. Як стандартну речовину вибирають речовину, близьку за фізико-хімічними властивостями до компонентів суміші (час утримування і концентрація його повинні бути близькими до t_R і концентрацій визначуваних компонентів, пік повинен бути симетричним), але ця речовина повинна бути відсутньою у визначуваній пробі. Після хроматографування вимірюють параметри піків компонента, що аналізується, і стандартної речовини і визначають відношення цих параметрів ($S_X / S_{ст}$ або $h_X / h_{ст}$). Для визначення поправкових коефіцієнтів готують штучні суміші (відомого складу) внутрішнього стандарту з кожним із компонентів проби, хроматографують їх, вимірюють площі піків і знаходять відношення $S_i / S_{ст}$ (або $h_i / h_{ст}$). Після цього будують градувальні залежності $S_i / S_{ст}$ (або $h_i / h_{ст}$) від $c_i / c_{ст}$ для кожного компонента, із яких визначають поправкові коефіцієнти для кожного компонента або розраховують їх із пропорції

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{f_{ст}}{f_i} \cdot \frac{C_i}{C_{ст}},$$

де C_i і $C_{ст}$ – концентрації визначуваної і стандартної речовини,

f_i і $f_{ст}$ – поправкові коефіцієнти визначуваної і стандартної речовини.

Масову частку (%) компонента розраховують за формулою

$$\omega(\%)(X) = \frac{S_x f_x r \cdot 100}{S_{ст} f_{ст}},$$

$$r = \frac{m_{ст}}{m_{проби}},$$

де

m – маса, г.

1.3 Рідинна хроматографія

1.3.1 Суть методу

Рідинна хроматографія (РХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина. У рідинній хроматографії нерухомою фазою є або тверда фаза (*рідинно-твердофазна хроматографія РТХ*), або рідина (*рідинно-рідинна хроматографія РРХ*), або гель (*рідинно-гелева хроматографія*).

Рідинна хроматографія, як хроматографічний метод розділення сумішей, що використовує рідинну рухому фазу, історично виникла першою (була запропонована ще першовідкривачем хроматографії М. С. Цветом) і дотепер є найбільш універсальним та розповсюдженим видом хроматографії.

За природою процесів, які відбуваються при розділенні компонентів, рідинна твердофазна хроматографія є *адсорбційною*, рідинно-рідинна хроматографія є *розподільною*, а рідинно-гелева хроматографія включає *гель-проникаючу (екслюзійну)* і *іонообмінну хроматографію*. Розглянуте раніше розділення хлорофілу – приклад адсорбційної рідинно-твердофазної хроматографії. Як правило, у хроматографії рідко здійснюється який-небудь один механізм розділення – адсорбція, розподілення, іонний обмін або ексклюзія; часто розділення відбувається одночасно за декількома механізмами.

У рідинній хроматографії для розділення використовують колонку та техніку площинної хроматографії (паперової і тонко-шарової хроматографії). У класичному колонковому варіанті рухома фаза проходить через колонку з нерухомою фазою тільки під дією сили тяжіння і процес розділення речовин займає багато часу. Класичний колонковий варіант до цих пір застосовують у лабораторній практиці для препаративних цілей і демонстраційних експериментів, оскільки він не потребує дорогого обладнання.

У *високоєфективній рідинній хроматографії (ВЕРХ)* завдяки використанню сорбентів з малим розміром зерен 10...30 мкм, нагнітальних насосів і чутливих детекторів процес проходить швидко та ефективно. Високоєфективна рідинна хроматографія отримала дуже широке застосування для розділення та виявлення *молекул* (адсорбційна та розподільна хроматографія), для розділення та виявлення *іонів* в іонній хроматографії, для розділення *макромолекул* (екслюзійна хроматографія).

Сорбція компонентів з рухомої фази в газовій та в рідинній хроматографії відбувається по-різному. На відміну від газу, який виконує лише транспортну функцію і не сорбується нерухомою фазою, рідинна рухома фаза є активним елюентом, молекули якої можуть сорбуватися на поверхні. Під час проходження через колонку молекули компонентів, що аналізують, повинні витіснити елюент з поверхні сорбенту, що призводить до зменшення енергії взаємодії молекул аналізованих речовин з поверхнею сорбенту. Тому параметри утримування (V_R і t_R) в РХ менші, ніж у ГХ. Діапазон лінійності ізотерми адсорбції в РХ більший.

Методами рідинної хроматографії можна аналізувати відносно великі проби незалежно від леткості та термічної стабільності. До недоліків рідинної хроматографії можна віднести обмежене коло детектуючих систем.

1.3.2 Рідинна колонкова хроматографія

Рідинно-твердофазна (адсорбційна) колонкова хроматографія. Рідинна адсорбційна хроматографія базується на теорії адсорбції з розчину. Адсорбційна рівновага між розчином і адсорбентом описується рівнянням ізотерми Ленгмюра

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc},$$

де n – кількість адсорбованої речовини під час рівноваги;

n_{∞} – максимальна кількість речовини, яка може бути адсорбованою на даному адсорбенті;

b – постійна;

c – концентрація.

В області розбавлених розчинів ізотерма лінійна (рис. 1.12).

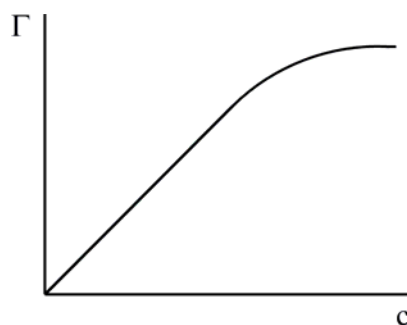


Рисунок 1.12 – Ізотерма адсорбції

Селективність адсорбції залежить від природи сил взаємодії між речовиною, що адсорбується, і адсорбентом. Ефективність хроматографічної колонки залежить, головним чином, від процесів дифузії та масопередачі в обох фазах і визначається, як і в газовій хроматографії, висотою H , еквівалентною теоретичній тарілці. Чим більше глибина пор у адсорбенту, тим більша H а, отже, менша ефективність колонки. Велика глибина пор у адсорбентів класичної рідинної адсорбційної хроматографії була однією з основних причин її низької ефективності.

В адсорбційному варіанті рідинної хроматографії залежно від полярності нерухомої та рухомої фаз виділяють *нормально-фазову (НФХ) та обернено-фазову (ОФХ) хроматографії*.

Нерухомі фази. У НФХ використовують полярний адсорбент (силікагель, Al_2O_3 , оксиди металів) і неполярні рухомі фази (органічні розчинники бензен, толуен, тетрахлорометан або суміші розчинників).

Активними центрами на поверхні адсорбенту **силікагелю** є гідроксидні групи (рис. 1.13).

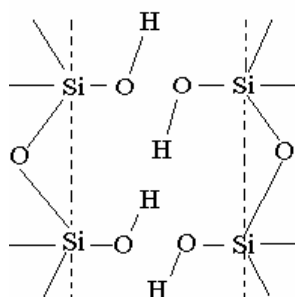


Рисунок 1.13 – Активні групи –ОН на поверхні силікагелю

Активні центри силікагелю взаємодіють з полярними розчиненими речовинами головним чином за рахунок водневих зв'язків.

На поверхні Al_2O_3 ароматичні сполуки адсорбуються внаслідок перенесення електронів до позитивно заряджених Al^{3+} -центрів. Кислотні розчинені речовини адсорбуються за рахунок утворення зв'язків донорно-акцепторного типу між протонами і основними центрами (O^{2-} -іонами) на поверхні Al_2O_3 .

Нормально-фазову хроматографію частіше за все застосовують для розділення органічних речовин. Недолік полярних адсорбентів – висока чутливість до вмісту води у розчинниках.

В ОФХ використовують неполярний адсорбент (графітована сажа, кизельгур, гідрофобізований силікагель) та полярні рухомі фази (вода, метанол, ацетонітрил).

Екранувати силанольні Si-OH групи силікагелю вдається аліфатичними вуглеводнями, що містять три або чотири атоми Карбону, але дістати більше утримування вдається при введенні більш довгих алкільних ланцюжків, переважно C_{18} . Довгі вуглеводневі групи розташовуються паралельно один одному і перпендикулярно поверхні частинок, утворюючи щіткову поверхню (рис. 1.14). Такі сорбенти з успіхом застосовують при визначенні багатьох сполук.

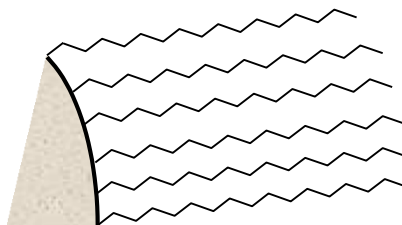


Рисунок 1.14 – Ділянка поверхні щіткового сорбенту силікагелю C_{18}

Окрім зазначених сорбентів використовують поверхнево-пористі носії. Це можуть бути жорсткі непористі носії (наприклад, скляні кульки), покриті тонким пористим шаром активного полярного або неполярного сорбенту. Такі сорбенти чинять малий опір потоку, за рахунок чого збільшується швидкість аналізу.

Рухомі фази. У рідинній хроматографії природа рухомих фаз має суттєво більше значення, ніж в газовій.

Рухома фаза в рідинній хроматографії виконує подвійну роль:

- 1) забезпечує перенос десорбованих молекул уздовж колонки (подібно до рухомої фази в газовій хроматографії);
- 2) регулює константи рівноваги, і, відповідно, й селективність колонки в результаті взаємодії з нерухомою фазою (сорбуючись на поверхні) і з молекулами речовин, що розділяються, під час розчинення проби.

Ця особливість рідинної адсорбційної хроматографії дуже важлива, адже дозволяє регулювати хроматографічний процес для створення оптимальних умов розділення. Тому вибір рухомої фази в рідинній хроматографії часто буває важливішим, ніж вибір нерухомої.

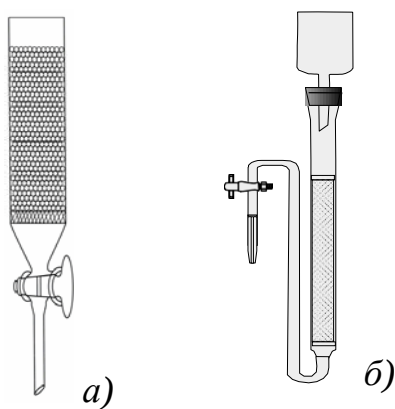
Елюювальна здатність рухомої фази (елюююча сила розчинника) може бути охарактеризована різними параметрами. Найчастіше використовують

відносну енергію взаємодії молекул рухомої фази з поверхнею адсорбенту, яка показує, у скільки разів енергія сорбції даного елюента більша, ніж енергія сорбції елюента, вибраного як стандарт (шкала Гільдебранда). Розташування індивідуальних розчинників у порядку зростання їх елююючої сили називають *елюотропним рядом*. Наприклад, складений для полярного адсорбенту оксиду алюмінію елюотропний ряд має такий вигляд: **бензен < хлороформ < ацетон < діоксан < ацетонітрил < етанол < метанол**. Для полярного адсорбенту SiO_2 сила розчинників збільшується в ряду: **пентан < CCl_4 < бензен < хлороформ < CH_2Cl_2 < ацетон < діоксан < ацетонітрил**. Для неполярних адсорбентів (активоване вугілля, кізельгур та ін.) порядок розчинників в елюотропному ряді змінюється. За розташуванням розчинників (елюентів) в елюотропному ряді їх ділять на сильні і слабкі. Слабкі розчинники слабо адсорбуються нерухомою фазою, тому коефіцієнти розподілу D_c сорбованих речовин високі. Сильні розчинники адсорбуються сильніше, тому D_c сорбованих речовин низькі.

Для елюювання зазвичай застосовують не індивідуальні розчинники, а їх суміш, наприклад 30 % метанолу та 70 % води. Під час застосування *ізократичного методу* елюювання працюють з елюентом постійного складу. Краще розділення досягається з використанням *градієнтного елюювання*. При цьому склад елюента змінюється за певною програмою. Наприклад, у водно-метанольному елюенті частка метанолу збільшується до 70 %.

У результаті комбінації обмеженої кількості сорбентів та необмеженої кількості різних за складом рухомих фаз можливо вирішити надзвичайно велику кількість задач, що зустрічаються на практиці.

Колонки. Матеріал, з якого виготовляють колонки, визначається властивостями суміші, яку аналізують, та рухомої фази. Частіше за все застосовують скляні колонки. Вони являють собою різного розміру скляні трубки з пористою опорою для сорбенту (рис. 1.15, а). У класичній рідинній хроматографії часто використовують колонку, що запропонована Самуельсоном (рис. 1.15, б).



а – скляна колонка; б – колонка Самуельсона

Рисунок 1.15 – Колонки для рідинної хроматографії

У нижню частину колонки для утримання шару сорбенту вставляють тампон зі скляної вати (він повинен розміщуватися рівним шаром) або

впаюють пористий скляний диск. Інколи рекомендують верхній шар сорбенту, для попередження його збовтування, прикривати тампоном зі скляної вати. Випускною трубкою колонки слугує вигнутий капіляр діаметром 1...2 мм. Його вихідний отвір знаходиться вище рівня шару сорбенту, що перешкоджає потраплянню в нього повітря.

Дуже велике значення має правильний вибір розмірів колонки. Довгі колонки збільшують час розділення, на коротких може не відбутися розділення суміші. Важливе і співвідношення між довжиною і діаметром колонки. Оптимальними відношеннями висоти колонки до діаметра вважаються 10 : 1 – 20 : 1. Зазвичай діаметр колонок становить ~ 1 см. Колонка повинна бути встановлена вертикально і жорстко фіксована в штативі. Елюент через колонку пропускають зі швидкістю приблизно $1 \text{ см}^3/\text{хв}$. До цих пір значну кількість розчинів, отриманих у результаті розподілу методами рідинної хроматографії, детектують окремими порціями. Фракції елюату збирають вручну або за допомогою автоматичного колектора фракцій і визначають у них вміст речовин спектрофотометричним, титриметричним або іншим методом. Часто для елюювання кожного компонента зразка потрібно не менше 25 см^3 елюату, тобто виділення одного компонента зразка триває приблизно пів години.

Застосування адсорбційної рідинної хроматографії. Рідинна адсорбційна хроматографія широко застосовується в технології та аналізуванні органічних речовин. Цим методом вивчають склад нафти, гасу, вуглеводнів, ефективно розділяють *цис-* і *транс-*ізомери, алкалоїди тощо.

Адсорбційну рідинно-твердофазну хроматографію використовують для розділення важкорозчинних у воді неполярних сполук, розчинних термічно нестійких органічних речовин, вітамінів, нуклеїнових кислот, пестицидів тощо.

На сьогодні метод колонкової хроматографії швидко розвивається. Було запропоновано чимало удосконалень, що стосуються насадки (наповнювача) для колонок, пристосувань для створення постійного тиску та постійної швидкості потоку рідинної фази, а також автоматизації методів детектування компонентів сумішей, що розділяють. Адсорбційну рідинно-твердофазну хроматографію можна проводити не лише в колонці, але і в тонкому шарі (тонкошарова хроматографія).

Рідинно-рідинна (розподільна) колонкова хроматографія. Рідинно-рідинна хроматографія (PPX) заснована Мартіном у 1942 році. Нерухомою фазою є тонка плівка із рідини, що не змішується, яка нанесена на тверду фазу (носії), як в газо-рідинній хроматографії. За механізмом розділення PPX є розподільною (абсорбційною) хроматографією. Розділення обумовлене різними коефіцієнтами розподілу (**D**) компонентів, що розділяються, між двома рідинами, що не змішуються, подібно до того, як це відбувається в протитечній (багатократній, ступінчатій) екстракції. Коефіцієнт розподілу **D** дорівнює відношенню суми концентрацій всіх форм однієї із речовин, що розділяються, в *нерухомій фазі* до суми концентрацій всіх форм цієї речовини в *рухомій фазі*: Чим менше **D**, тим більша розчинність

компонентів у рухомій фазі, тим з більшою швидкістю цей компонент рухається вздовж колонки.

Рідинно-рідинна хроматографія може проводитись у колонці (колонковий варіант) і на папері (паперова хроматографія або хроматографія на папері).

Для отримання колоночних розподільних хроматограм у колонку вносять інертну тверду речовину – «носій», потім просочують носій розчинником і таким чином закріплюють (імобілізують) нерухому рідку фазу на носії. Імобілізовані рідини утримуються на носії за рахунок фізичної адсорбції. Якщо носій – гідрофільна речовина (силікагель), то на ньому закріплюють полярну рідину (воду або триетиленгліколь), тоді рухомою фазою буде менш полярний або неполярний органічний розчинник (гексан, хлороформ, бутиловий спирт та ін.). Хроматографія, в якій використовується полярна нерухома фаза і менш полярна рухома фаза, називається нормальною фазовою розподільною хроматографією. Якщо ж носій – гідрофобна речовина, то нерухома фаза – неполярна органічна речовина (наприклад, вуглеводні), рухомою фазою буде полярна органічна речовина (метиловий спирт, або вода чи інші розчинники). Такий варіант хроматографії називається обернено-фазовою розподільною хроматографією.

Потім у колонку вводять розчин, що містить речовини, які розділяють, у відповідному розчиннику. Компоненти, що розділяються, не повинні взаємодіяти з носієм. Розділення проводиться шляхом неперервних процесів розподілу речовин, що аналізують, між двома розчинниками (рухомою і нерухомою фазою). Та речовина, яка краще розчиняється в рухомому розчиннику, ніж в нерухомому, переміщується вниз колонки швидше порівняно з іншими речовинами. Урешті-решт отримується хроматограма, що містить просторово розділені зони компонентів суміші, які аналізують.

Зазвичай розчинність компонентів проби в рухомій і нерухомій рідких фазах, які мають різну полярність, сильно відрізняється. Якщо розчинність проби вища в нерухомій фазі, то значно зростає час утримування компонентів, якщо розчинність вища в рухомій фазі, то час утримування може бути близьким до часу утримування компонента, що не сорбується (мертвому часу). Щоб отримати хороше розділення, в рухому фазу, насичену нерухомою, включають третій компонент, який зменшує різницю в полярності рухомої і нерухомої фаз. Наприклад, до суміші із полярного (вода) і неполярного (гексан) розчинників додають етанол. Такі потрібні системи дозволяють отримати набір фаз, які не змішуються, з різною селективністю, і через це вони отримали широке застосування в рідинно-рідинній хроматографії.

Щоб попередити процеси взаємного розчинення рідин рухомої та нерухомої фаз під час хроматографування, рухому фазу попередньо насичують нерухомою. Навіть при такій обережності в рідинно-рідинній хроматографії не можна використовувати градієнтне елюювання.

Більш важливим з практичної точки зору є модифікування носія за допомогою хімічної реакції; при цьому отримують *хімічно (ковалентно)*

закріплені рідкі фази. Нерухомі фази такого типу можуть бути приготовані і для нормально-фазової і для обернено-фазової хроматографії, при цьому використовують взаємодію рідкої фази з групами $-OH$ на поверхні носія. У нормально-фазовій розподільній хроматографії використовують силікагелі з хімічно приєднаними нітрильними, амініними і іншими полярними функціональними групами. В обернено-фазовому варіанті розподільної хроматографії використовують силікагелі з приєднаними алкілсилільними групами від C_2 до C_{22} . Механізм утримування на таких сорбентах складний і до теперішнього часу не зовсім зрозумілий, чи є утримування речовин на такій поверхні результатом фізичної адсорбції чи поверхня поводить себе як рідке вуглеводневе середовище.

Носії з закріпленими на їх поверхні рідкими фазами випускаються промисловістю. Носії з твердими інертними ядрами, які вкриті оболонкою рідкої фази, мають більшу перевагу при хроматографуванні, оскільки хроматографічний розподіл відбувається тільки в поверхневому шарі частинки (товщиною до 1 мкм), що перешкоджає захопленню рухомої фази порами зерен носія. Методом розподільної хроматографії зазвичай визначають незаряджені полярні сполуки з відносною молекулярною масою (M_r) до 3 000.

1.3.3 Високоєфективна рідинна хроматографія

Збільшити швидкість розділення і підвищити ефективність методу колонкової рідинної хроматографії можна, проводячи хроматографічне розділення в довгих вузьких колонках (діаметр 2...6 мм, довжина 0,5...1,0 м) під високим тиском (від 2 до 40 МПа), застосовуючи неперервне детектування. Цей метод, який отримав назву *рідинна хроматографія високого тиску (швидкісна рідинна хроматографія або високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ))*, почав розвиватись на початку 70-х років. У даному методі можуть бути реалізовані майже всі механізми розділення, що використовуються у хроматографії: *адсорбція, розподіл, іонний обмін, ексклюзія*. Сучасні рідинні хроматографи забезпечують достатньо високу швидкість аналізування, високу ефективність колонки,

Обладнання. Обладнання для проведення високошвидкісної рідинної хроматографії (рис. 1.16) подібне за конструктивним оформленням до газових хроматографів, за виключенням того, що замість балону з газом встановлений резервуар з елюентом, насос та система, яка регулює швидкість потоку.

Дві ємності з первинними елюентами (Eluent 1 і Eluent 2) необхідні для приготування в змішувачі (Mixer) програмованого складу рухомої фази в режимі *градієнтного елюювання*. У режимі *ізократичного елюювання* в змішувачі задається суміш постійного складу.

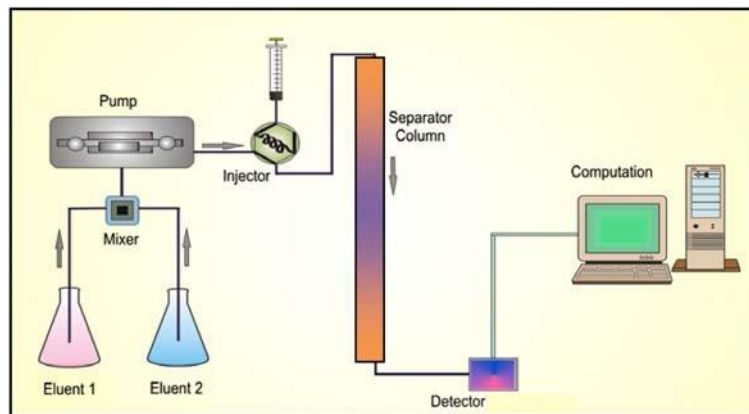


Рисунок 1.16 – Схема рідинного хроматографа

Насос високого тиску (Pump) створює регульований потік елюенту крізь колонку. Шприцем у потік елюенту вводиться проба, яку аналізують. Потіком елюенту проба переноситься в колонку (Separator column), де розділяється на компоненти. Колонку виготовляють зі скла, нержавіючої сталі, алюмінію, тefлону або інших матеріалів. Вибір розміру колонки залежить від конкретних завдань хроматографічного розділення. Її діаметр може становити 1...6 мм, довжина – від декількох сантиметрів до декількох метрів. Введення проби в рідинно-рідинну систему аналогічне способу, який використовується в газовій хроматографії, але при високих тисках спосіб введення проби шприцем стає непридатним через нещільності в поршні шприца. У такому випадку необхідно використовувати петльовий дозатор.

Детектори. Після виходу з колонки потік надходить у детектор, де реєструється оптична густина або показник заломлення кожного компонента суміші. Хроматографічні піки записуються електронним автоматичним пристроєм.

Детектори, що застосовуються в рідинній хроматографії, призначені для безперервного визначення концентрації розчиненої речовини в рухомій фазі на виході її з колонки. Вони бувають трьох типів:

1. Детектори, що вимірюють на виході з колонки зміну яких-небудь фізичних властивостей *розчинника*, зумовлених присутністю в ньому сторонньої речовини. До цього типу відносяться рефрактометричний детектор, детектор за електричною провідністю, діелектричною проникністю тощо.

2. Детектори, чутливі до таких фізичних властивостей *розчиненої речовини*, яких немає у рухомій фазі. Це спектрофотометричний, полярографічний детектор тощо.

3. У детекторах транспортного типу розчин після хроматографічної колонки потрапляє на транспортну стрічку, яка рухається неперервно і подається в піч, де відбувається випаровування елюенту. Залишок на стрічці переносять у реактор, де він перетворюється в летку сполуку, яка далі аналізується методом газової хроматографії, наприклад, використовуючи іонізацію в полум'ї.

Дифференціальний рефрактометр неперервно вимірює різницю показників заломлення між розчинником і розчином після проходження колонки. Для вимірювання найчастіше використовують світло, відзеркалене призмою, але можна вимірювати і відбите світло. Світло вимірюється після проходження через елюент і відзеркалення від сталюї пластинки, яка виконує одночасно і роль термостату. Чутливість детектору досягає 10^{-6} г, діапазон лінійності становить 4 порядки. Детектор універсальний, але чутливий до зміни температури, тому для отримання достовірних даних необхідно добре термостатування.

Спектрометричні детектори можуть працювати при будь-якій довжині хвилі (190...650 нм), зазвичай використовується поглинання (абсорбція) світла в ультрафіолетовій області спектру, рідше – в інфрачервоній через сильне поглинання світла типовими елюентами, такими як вода і метанол. Швидкозаписуючий спектрофотометр дозволяє записати всю спектральну область за 20 с. Принцип дії спектрофотометричних детекторів заснований на законі Бугера – Ламберта – Бера.

Флуоресцентні детектори більш чутливі, ніж спектрофотометричні приблизно в 100 разів. Для збудження у флуоресцентних детекторах найбільш часто використовують ртутну лампу. Для аналізування ліків або природних сполук часто використовують власну флуоресценцію речовин. Оксигеновмісні розчинники гасять флуоресценцію.

Сорбенти, рухомі фази і області застосування рідинної хроматографії. Для всіх варіантів вискоєфективної рідинної хроматографії області застосування, сорбенти та рухомі фази узагальнені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 – Застосування різних видів хроматографії

Метод хроматографії	Сполука	Сорбент	Рухома фаза
1	2	3	4
Адсорбційний	Вуглеводні (що забруднюють атмосферу)	Оксид алюмінію	Циклогексан
	Поліциклічні вуглеводні (карбазол, пирен, фенантрен, нафтален та ін.)	Оксид алюмінію	<i>n</i> -Пентан-діетиловий естер (градієнтне елюювання)
	Пластифікатори (фталати, що додаються в полімери для їх пластичності)	Силікагель	Ізооктан

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4
Розподільний	Пластифікатори	Порасил-С ₁₈ (з хімічно привитим октадецилсианом)	Метанол – вода (1:1)
	Вуглеводні (що входять до складу бензину)	Силікагель 30 % карбовакс-600	Ізооктан
	Пестициди (ДДТ і ін.)	Силікагель-С18	Вода
	Ароматичні вуглеводні і кислоти	Силікагель-С16	Ізопропанол – вода (1 : 4)
	Стероїди (стероїдні гормони комах)	Порагель-PN	Метанол – вода (7 : 3)
Іонний	Амінокислоти	Сульфо-катионо-обмінник	Натрій цитрат pH 3 ÷ 5 (градієнтне елюювання)
	Наркотичні і болезаспокійливі засоби	Аніоно-обмінник	Буфер pH 9,0
	Фторовані вуглеводні	Дауекс 1	Етанол–вода
	Компоненти вазелінового масла	Аніонообмінник	Натрій цитрат (градієнтне елюювання)
Ексклюзивний	Феноли і їх похідні	Сефадекс (гель декстрана)	Вода
	Білки	Сефадекс G-100	0,5 M NaCl, pH 8
	Пептиди (в біологічних рідинах)	Сефадекс	0,3 M NH ₄ CH ₃ COO-сечовина, pH~6,0
	Полісахариди (декстри M _r 1 000–7 000)	Сефадекс G-100	Вода

Якісний і кількісний аналіз. У високоефективній рідинній хроматографії якісний аналіз, так як і в газовій хроматографії, проводиться за даними утримування (за часом або об'ємом утримування).

Кількісний аналіз у високоефективній рідинній хроматографії, так само, як і в газовій хроматографії, включає нормалізацію площ піків, нормалізацію площ піків із введенням поправкових коефіцієнтів, побудову градувальних графіків, використання методу внутрішнього стандарту.

1.3.4 Гель-хроматографія

Рідинно-гелева хроматографія (РГХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є гель. Рідинно-гелева хроматографія включає гель-проникну (ексклюзійну) хроматографію і іонообмінну хроматографію. У цьому розділі буде розглянута тільки гель-проникна хроматографія.

Гель-проникна хроматографія – розділення, засноване головним чином на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та масою. Гель-проникну хроматографію називають ще *молекулярно-ситовою хроматографією* або просто *гель-хроматографією*.

Гель-хроматографія – особливий різновид рідинної хроматографії, в якій розділення компонентів засновано на розподілі молекул залежно від їх розміру (а також частково залежно від їх форми і полярності) між розчинником, що знаходиться в порах сорбенту, і розчинником, який протікає між його частинками. *На відміну від всіх методів рідинної хроматографії, розглянутих раніше, гель-хроматографія не заснована ні на якій фізичній або хімічній взаємодії з нерухомою фазою.*

У процесі розділення молекули з діаметром більшим, ніж середній діаметр пор сорбенту, не можуть проникнути в пори сорбенту і вимиваються з колонки рухомою фазою першими (рис. 1.17).

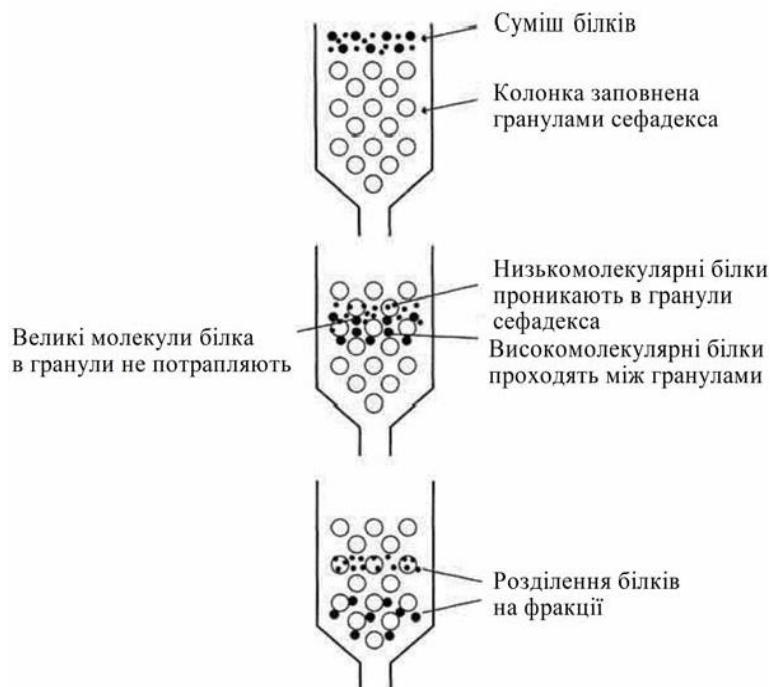


Рисунок 1.17 – Принцип гель-хроматографії

Молекули з діаметром меншим, ніж пори сорбенту, проникають у нього і залишаються в нерухомій фазі деякий час, тому елюються

останніми. Молекули середнього діаметра проникають в пори сорбенту залежно від розміру і, частково, форми молекул. Вони елюються з різним часом утримування між піками двох крайніх випадків. Тому гель-хроматографію називають *молекулярно-ситовою*.

Зазвичай у гель-хроматографії для опису утримування використовують об'єм утримування V_R , який дорівнює добутку часу утримування на об'ємну швидкість потоку рухомої фази F_c :

$$V_R = F_c \cdot t_R.$$

Коефіцієнт розподілу D_c

$$D_c = \frac{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{ нерухомої фази}}{\text{кількість компоненту} / \text{см}^3 \text{ рухомої фази}}$$

в гель-хроматографії може набувати значень від 0 до 1.

Рух молекул невеликих розмірів вздовж колонки гальмується їх дифузиею в пори сорбенту. Якщо на механізм розподілу їх між нерухомою і рухомою фазами не накладаються побічні ефекти, наприклад адсорбція або іонний обмін, то ізотерма адсорбції лінійна (тобто концентрація в нерухомій фазі завжди пропорційна концентрації у рухомій фазі) і хроматограми мають форму кривої Гаусса. Коефіцієнт розподілу D_c для невеликих молекул дорівнює 1 і основне рівняння колонкової хроматографії

$$V_R = V_m + D_c \cdot V_{\text{нерух. фази.}}$$

набуває вигляду

$$V_R = V_m + V_{\text{нерух. фази.}}$$

З цього рівняння виходить, що об'єм, необхідний для елювання розчиненої речовини з малими розмірами молекул, складається з вільного об'єму колонки V_m і об'єму розчинника, що міститься в порах нерухомої фази $V_{\text{нерух. фази.}}$.

Для молекул великого розміру, які не попадають у пори нерухомої фази, $D_c = 0$, і утримуваний об'єм

$$V_R = V_m.$$

Для молекул середнього діаметра $0 < D_c < 1$. Такий діапазон значень коефіцієнта розподілу D_c від 0 до 1 характерний тільки для гель-хроматографії.

Якщо виникають додаткові взаємодії, наприклад, адсорбція розчиненої речовини на поверхні гелю, то коефіцієнт розподілу може бути більше одиниці. У цьому випадку на хроматограмах можуть спостерігатися піки

поза межами ексклюзивного діапазону (що відповідають більшому об'єму утримування V_R , який характерний для рідинної хроматографії).

Коефіцієнт розподілу D_c є важливою характеристикою для порівняння різних сорбентів. Більш того, на основі цього параметру всі фундаментальні теоретичні положення колонкової хроматографії можуть бути перенесені і на гель-хроматографію.

Гель-хроматографія може бути виконана не тільки в колонковому варіанті, але і у тонкому шарі.

Нерухомі і рухомі фази. Гелі, які використовують на практиці, зазвичай поділяють на м'які, напівтверді і тверді.

М'якими гелями є високомолекулярні органічні сполуки з незначною кількістю поперечних зв'язків. При набряканні у воді вони значно збільшують власний об'єм. До таких гелів відносяться сефадекси або декстранові гелі – продукти взаємодії високомолекулярного полісахариду декстрину з епіхлоргідрином, агарові гелі, крохмаль тощо. Вони використовуються для розділення сумішей низькомолекулярних речовин, часто в тонкошаровому варіанті. Хроматографування на м'яких гелях, які набрякають у воді, називається *гель-фільтрацією*.

Напівтверді гелі отримують шляхом *полімеризації*. Спочатку як *полімерні сорбенти* використовували тільки сополімери стирену і дивінілбензену з великою кількістю поперечних зв'язків – *стирогелі*. Розмір пор таких смол контролюється кількістю дивінілбензену, який є зшиваючим агентом. Оскільки дані матеріали є *гідрофобними*, їх можна використовувати тільки в комбінації з неполярними рухомими фазами. Такі гелі, що набрякають в органічному розчиннику, нестійкі до тиску. У даний час доступні також *гідрофільні гелі*, вироблені із сульфованого дивінілбензену або поліакриламідних смол. До твердих гелів відносять силікагелі і пористе скло. Ці матеріали стійкі при високих температурах і тиску. Недолік таких матеріалів – висока адсорбційна активність, тому їх поверхню зазвичай інактивують силанізацією.

Вибір рухомої фази залежить від типу нерухомої фази, що використовується. Якщо сорбенти гідрофільні, то використовуються *водні елюенти*, які містять, як правило, буферний розчин для підтримки рН. Якщо сорбенти гідрофобні, то використовуються неполярні органічні розчинники, такі як: тетрагідрофуран, дихлорметан або толуен. У цьому випадку визначають сполуки, які малорозчинні у воді.

Рухома фаза в гель-хроматографії повинна розчиняти усі компоненти суміші, змочувати поверхню гелю і не адсорбуватися на ній.

Детектори. Детектування в гель-хроматографії можна проводити за допомогою детекторів з відгуком, пропорційним концентрації (наприклад, диференційним рефрактометричним детектором або фотометричним детектором в УФ- і ІЧ-області спектра).

Для високомолекулярних речовин як спеціальний детектор зазвичай використовують *проточний віскозиметр*. При цьому вимірюється фонові в'язкість елюента. При проходженні через детектор високомолекулярної

сполуки, що визначається, в'язкість збільшується і результуючий сигнал реєструється у вигляді піка.

Застосування гель-хроматографії, переваги і недоліки. Гель-хроматографію широко використовують при дослідженні полімерів, визначенні їх молекулярних мас, а також у біології і медицині для аналізування білків, крові і інших об'єктів. Цей метод можна використовувати і в неорганічному аналізі. Наприклад, за допомогою природних цеолітів можна розділити іони залежно від їх розміру. Гідратовані іони або багатоатомні частинки не можуть проникати в пори цеоліту, їх легко відокремити від іонів малого розміру, що проникають у матрицю цеоліту.

Малі часи утримування, що визначаються значеннями коефіцієнта розподілу від 0 до 1, дозволяють отримувати вузькі хроматографічні піки, що, у свою чергу, дозволяє проводити їх правильну кількісну обробку. Змінюючи склад розчинника, а, отже, і здатність гелю до набрякання, можна проводити більш «тонкі» розділення. Оскільки проба, як правило, не вступає у фізичні і хімічні взаємодії з нерухомою фазою, її компоненти елюються без втрат. Отже, цей метод придатний і для препаративного розділення.

Однак цим методом не можуть бути розділені речовини з близькими розмірами молекул, наприклад ізомери. Вважається, що розділення може бути успішним при розходженні молекулярних мас як мінімум на 10 %.

Таким чином, ексклюзія (утримування речовин порами набряклого гелю) використовується для розділення речовин як в класичному варіанті, так і в вискоефективній рідинній хроматографії (ВЕРХ).

1.3.5 Осадова хроматографія

У 1948 р. дослідники Т. Б. Гапон і Е. Н. Гапон запропонували новий метод розділення іонів, заснований на різній розчинності важкорозчинних сполук, отриманих у хроматографічній колонці з осаджувачем. Цей метод отримав назву **осадова хроматографія**. В осадовій хроматографії розділення речовин відбувається за рахунок різної розчинності осадів, що утворюються компонентами суміші з реагентом, що нанесений на інертний носій.

Наприклад, при пропусканні розчину, що містить Cl^- , Br^- , I^- -іони, через колонку з сорбентом, просоченим заздалегідь розчином аргентум нітрату, утворюються три зони відповідно: AgCl , AgBr , AgI ($\text{ДР}(\text{AgCl}) > \text{ДР}(\text{AgBr}) > \text{ДР}(\text{AgI})$). Знизу колонки знаходиться більш розчинний осад AgCl , зверху – осад AgI з найменшою розчинністю.

На відміну від звичайного дробового осадження, в осадовій хроматографії відбувається *багаторазове повторення процесів утворення і розчинення осаду*, що відбуваються на поверхні носія уздовж всієї колонки. Різниця в розчинності осадів, що утворюються, і можливість закріплення їх на носії створює умови розділення суміші неорганічних іонів.

Розділення іонів у хроматографічній колонці можна провести двома способами. Перший спосіб – *утворення осадів іонів, що розділяються, безпосередньо з носієм*, який і виконує роль осаджувача. Як такі носії-осаджувачі використовують 8-оксіхінолін, диметилгліоксим, цинк сульфід тощо. Другий спосіб – *взаємодія іонів, що розділяються, з осаджувачем, закріпленим на поверхні інертного носія*, розглянутий вище.

Колонку заповнюють інертним носієм, який змішаний з реагентом-осаджувачем. Потім пропускають суміш речовин, які розділяють. Для кращого розділення промивають колонку чистим розчинником. Якщо зони хроматограми не забарвлені, через колонку з первинною хроматограмою пропускають розчин проявника.

Інертними носіями можуть бути силікагель, крохмаль, алюміній оксид, скляний порошок та ін.

В осадовій хроматографії найчастіше використовують невеликі колонки завдовжки 10...15 см з внутрішнім діаметром 0,2...0,3 см. Розрізняють два способи приготування колонки: «сухий» і «мокрый». При «сухому» способі носій і осаджувач подрібнюють до заданого розміру зерен, просівають і ретельно перемішують у фарфоровій ступці без додаткового подрібнення. Потім проводять набивку колонки за допомогою воронки. Вміст колонки ущільнюють легким постукуванням об тверду поверхню. При «мокрому» способі осаджувач розчиняють у воді або в іншому розчиннику і змішують його з носієм. Суспензію поміщають у колонку, а надлишок розчинника відсмоктують. «Сухий» спосіб більш зручний.

Закріплення осадів на носії засноване на різних механізмах: адгезії, сорбції, механічному утримуванні кристалів. Усі ці процеси в хроматографічній колонці залежать від природи носія, його дисперсності, природи осаджувача і властивостей самого осаду.

Осадова хроматографія застосовується головним чином для аналізування сумішей неорганічних сполук. Використовуючи залежність висоти зони осадової хроматограми від концентрації речовини, яка знаходиться в ній, можна проводити кількісний аналіз.

Осадову хроматографію можна проводити як в колонці, так і на папері, що просочений осаджувачем (паперова хроматографія), і на пластинках у тонкому шарі (ТШХ).

1.3.6 Площинні варіанти рідинної хроматографії

Площинна хроматографія – хроматографічне розділення, яке проводять на спеціальному папері (**паперова хроматографія**) або в тонкому шарі сорбенту, що наноситься на якусь основу, наприклад, на скляну або алюмінієву пластинку (**тонкошарова хроматографія**).

Тонкошарова хроматографія (хроматографія в тонкому шарі сорбенту). Тонкошарова хроматографія (ТШХ) є рідинно-твердофазною *адсорбційною* хроматографією, у якій сорбент знаходиться у вигляді тонкого шару на пластинці, тобто тонкошарова хроматографія є модифікованою формою рідинно-твердофазної хроматографії.

Метод ТШХ розроблений вченими М. А. Ізмайловим і М. С. Шрайбер у 1938 р. в Українському інституті експериментальної фармації (м. Харків).

Для вирішення ряду задач тонкошарове розділення проводять, спираючись не тільки на *адсорбцію*, а й на *розподіл (нормально-фазовий або обернено-фазовий)*, *іонний обмін*, *ексклюзію*.

Хроматографічне розділення в площинних варіантах хроматографії обумовлено, як і в колонці, перенесенням компонентів рухомої фази вздовж шару нерухомої фази з різними швидкостями у відповідності до коефіцієнтів розподілу компонентів, які розділяють.

У методі тонкошарової хроматографії нерухома тверда фаза наноситься тонким шаром (100...300 мкм) на скляну, полімерну пластинку-підкладку або металеву пластинку із фольги. У ТШХ розрізняють методи *висхідної, низхідної і горизонтальної хроматографії*, що залежать від напрямку розчинника, який надходить на пластинку. У методі висхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку вгору під дією *капілярних сил*. У методі низхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку зверху вниз під дією *гравітаційних сил*. Горизонтальний проточний метод ТШХ оснований на безперервному надходженні свіжого розчинника на пластинку. Після проходження всього шару сорбенту розчинник стікає з пластинки або випаровується. Цей метод застосовують для кращого розділення речовин з близькими значеннями R_f .

Обладнання. Одною з основних переваг ТШХ є простота і низька вартість обладнання. Єдиним пристосуванням є камера для розділення, яка зображена на рисунку 1.18.

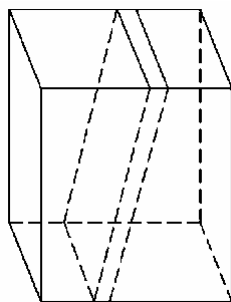


Рисунок 1.18 – Камера для розділення
у тонкошаровій хроматографії

Камера для розділення містить усі елементи хроматографічної системи: елюент, пристрій для введення проби, пристрій для розділення проби (пластинку з шаром сорбенту). У висхідному методі елюент поміщають на дно камери для розділення. Досліджувану речовину наносять на пластинку мікропіпеткою, відступивши від краю не менше 25 мм (стартова лінія). Діаметр плями не повинен перевищувати 2...3 мм. Після нанесення проби на пластинці паралельно стартовій лінії і на відстані близько 10 см від неї гостро відточеним олівцем проводять канавку для того, щоб елюент не дійшов до краю пластинки. Нижній кінець пластинки занурюють в елюент не більше ніж на 5 мм.

Нерухомі та рухомі фази. У тонкошаровій хроматографії використовують ті ж адсорбенти і елюенти, що і в колонковій рідинній хроматографії.

До цих пір не існує надійних правил для вибору адсорбенту. Найчастіше застосовують силікагель, алюміній оксид, поліамідні смоли. Силікагель є найбільш універсальним адсорбентом, який можна використовувати для розділення більшості речовин. Алюміній оксид, який має сильні адсорбційні властивості, використовують зазвичай для розділення неполярних речовин. На поліамідних смолах можна успішно розділяти речовини, у яких гідроксигрупа зв'язана з ароматичним кільцем, наприклад, феноли.

Як рухоми фази використовують різні розчинники або їх суміші, органічні та неорганічні кислоти.

Отримання та аналізування площинних хроматограм. Якісний і кількісний аналіз. Хроматографування продовжують до тих пір, поки розчинник від лінії старту пройде ≈ 10 см. Після цього хроматограму виймають з камери і підсушують на повітрі. Якщо утворюються невидимі зони, хроматограми проявляють відповідними реагентами. За характерним забарвленням кольорових зон судять про склад проби, яку аналізують. Наприклад, при розділенні суміші феруму(III), купруму(II) і цинку(II) хроматограми проявляють розчином калій гексаціаноферату(II). При цьому утворюються забарвлені зони: синя – для Fe(III), коричнева – для Cu(II) і біла на червонуватому фоні – для Zn(II).

Для виявлення компонентів використовують також метод, заснований на вимірюванні величин R_f у певному розчиннику на одній і тій самій пластинці в одній камері для стандартного компонента і компонента, який аналізують, оскільки величина R_f сильно залежить від природи сорбенту і розчинника, техніки експерименту та інших факторів.

Коефіцієнт руху R_f (від англ. "ratio of fronts" – відношення фронтів) – є важливою величиною, яка характеризує хроматографічні властивості речовин, що розділяють (у паперовій і тонкошаровій хроматографії). Експериментально величину R_f визначають як відношення відстані l_s , яку пройшла речовина (виміряно до центра плями), до відстані l_r , яку пройшов рухомий розчинник від старту до лінії фронту (рис. 1.19):

$$R_f = l_s / l_r.$$

Зіставляючи величини R_f стандартного компонента і компонента, який аналізують, роблять висновок про наявність у досліджуваному розчині тих чи інших компонентів.

Величину l_s формально ототожнюють з утримуванням об'ємом V_R або часом утримування t_R , які характеризують швидкість руху речовини вздовж колонки, а довжину плями – з шириною хроматографічної смуги при основі піку w .

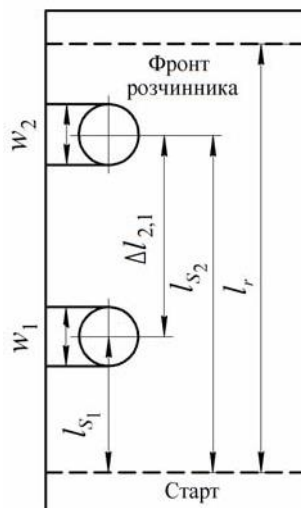


Рисунок 1.19 – Схема тонкошарової (напорової) хроматографії

Критерій розділення R_s двох компонентів (роздільчу здатність піків) з хроматограми визначають за формулою

$$R_s = \frac{2\Delta\ell_{s2,1}}{\omega_1 + \omega_2},$$

де індекси 1 і 2 – номери компонентів.

Ефективність вибраної хроматографічної системи можна оцінити за фактором розділення (селективності) двох речовин з різними коефіцієнтами розподілу. Коефіцієнт селективності α для розділення двох речовин, визначається відношенням концентраційних коефіцієнтів розподілу (D_2/D_1) двох компонентів 2 і 1, виміряних в однакових умовах, або відношенням $1/R_{f2} - 1$ до $1/R_{f1} - 1$:

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\frac{1}{R_{f2}} - 1}{\frac{1}{R_{f1}} - 1}.$$

Кількісне детектування в ТШХ проводять або безпосередньо на пластинці, або після видалення з пластинки досліджуваної речовини. Перший спосіб переважно використовують під час аналізування великої кількості сполук.

Детектування на пластинці можна проводити вимірюванням площі плями (наприклад, за допомогою міліметрової кальки). За допомогою заздалегідь побудованого градувального графіка знаходять кількість речовини. Застосовують також пряме спектрофотометричне визначення (фотоденситометрія), де також будують градувальний графік, використовуючи значення оптичної густини в центрі плями. Метод відбиття заснований на тому ж принципі, тільки вимірюють не поглинання світла, а відбивання.

Можна використовувати й інші методи: флуориметрію, рентгенофлуоресцентний або радіометричний метод.

Компоненти суміші після розділення можна видалити з пластинки, екстрагувати і проаналізувати будь-яким аналітичним методом.

Застосування методу ТШХ. Сучасний стан та перспективи. Метод ТШХ широко використовують для якісного та кількісного експресного контролю промислових процесів органічного синтезу, при наукових дослідженнях у хімії природних сполук, фармацевтичному та хіміко-токсикологічному аналізі, клінічній діагностиці тощо. Виробництво пластинок з міцним і однорідним сорбуючим покриттям дозволило отримувати відтворювані результати розділення. Термічна стабільність сполук, які аналізують, також як і в рідинній хроматографії, не відіграє великої ролі, оскільки аналізи проводять, як правило, при кімнатній температурі.

Зараз ТШХ інтенсивно розвивається. Істотно прискорюється процес розділення в *радіальній* ТШХ, де розчинник з *регульованою швидкістю* (аналогічно колонковій рідинній хроматографії) подається до центра пластинки, змушуючи зони переміщатися від центра до периферії.

Створений експресний ультрачутливий варіант ТШХ, названий мікротонкошаровою хроматографією. Його основні переваги – мінімальне розмивання плям, зменшення часу аналізування, максимальна чутливість – обумовлені використанням сорбентів з меншими розмірами зерен (2...5 мкм), зниженням пробігу елюента до 5 см, використанням пластинок з товщиною шару 150...200 мкм. Цим методом можна визначати слідові кількості токсичних елементів, тому він з успіхом використовується при аналізуванні об'єктів навколишнього середовища.

Створений ТШХ-аналізатор, що дозволяє після розділення автоматично отримувати компоненти прямо із шару сорбенту для подальшого визначення. Цей прилад випускається промисловістю для масових аналізів.

За чутливістю та можливістю визначення речовин у складних сумішах та в малих кількостях ТШХ є одним з найчутливіших методів аналітичної хімії.

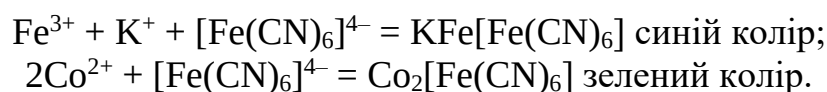
Паперова хроматографія. Носієм нерухомої фази в паперовій хроматографії є смужки фільтрувального паперу, який не містить мінеральних речовин (хроматографічний папір). Розділення речовин відбувається внаслідок розподілу їх між водною фазою, що міститься в целюлозі, і рухомою фазою. У нерухомій фазі речовина може утримуватися не тільки через розчинення в адсорбованій папером воді, але і адсорбуватися папером. Це означає, що хроматографічне розділення на папері може відбуватися не тільки за розподільним механізмом, але і за адсорбційним. Папір можна також імпрегнувати іонообмінними смолами, тоді буде переважати механізм іонного обміну. Хроматографія на папері за механізмом розділення може бути також осадовою та ін.

Техніка експерименту. Метод хроматографії на папері в експериментальному відношенні (і, певною мірою, теоретичному) близький до методу ТШХ. На смужку хроматографічного паперу наносять краплю водного розчину, що містить речовини, які розділяють. Папір підвішують у закритій камері, при цьому її край опускають у посудину з розчинником (рис. 1.20), наприклад у бутиловий спирт.



Рисунок 1.20 – Камера для розділення в паперовій хроматографії

Через деякий час папір висушують та «проявляють» реагентом, що для нього підходить, щоб отримати різні забарвлені сполуки (табл. 1.7). Наприклад, якщо розчин, що аналізується, – суміш Fe^{3+} - та Co^{2+} -іонів, а розділені зони обробляємо розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то зона, що містить іони Fe^{3+} , забарвлюється в синій колір, а зона Co^{2+} – у зелений:



Таблиця 1.7 – Реагенти для виявлення катіонів на паперовій хроматограмі

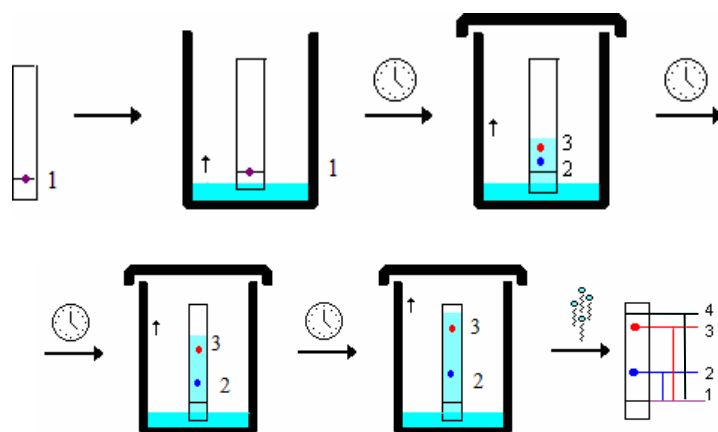
Катіон	Реагент	Колір зони
Ni^{2+}	Диметилглюксим, пари амоніаку	Червоний
Mn^{2+}	Бензидин, 2 М розчин NaOH	Синій
Co^{2+}	Калій тіоціанат, насичений розчин	Синій
Cu^{2+}	Калій гексаціаноферат(II)	Буро-червоний
Pb^{2+}	Калій йодид	Жовтий
Zn^{2+}	Дитизон, розчин в CCl_4	Червоний
Cd^{2+}	Натрій сульфід	Жовтий
Fe^{3+}	Калій гексаціаноферат(II)	Синій
Bi^{3+}	Суміш калій йодиду і 8-оксихіноліну	Оранжевий
Al^{3+}	Алізарин, пари амоніаку	Рожевий

Папір для хроматографії, що випускається промисловістю, складається з пучків волокон целюлози, молекули якої поєднані між собою водневими зв'язками. У волокнах целюлози міститься незначна кількість зв'язаної води, а в проміжках між волокнами знаходиться значно більша кількість води. До складу целюлози входять гідроксильні, карбоксильні, карбонільні (альдегідні і кетонні) функціональні групи, що необхідно враховувати при виборі проявника для органічних сполук після проведення хроматографічного розділення.

Для виробництва паперу для хроматографії використовують високо-сортну бавовну, яка являє собою чисте целюлозне волокно. З деревної клітковини зазвичай не виготовляють хроматографічний папір, оскільки цю сировину необхідно ретельно очищувати, при цьому довжина волокон, яка визначає найважливіші властивості паперу для хроматографії, стає коротшою. Зараз промисловість випускає папір для хроматографії № 1, 2, 3, 4 з різною щільністю. Найбільше застосування у хроматографії має папір № 1. Із збільшенням номера щільність паперу зростає і зменшується швидкість хроматографування. Швидкість руху рухомої фази в різних напрямках різна, тому смужки паперу слід нарізати вздовж волокна, щоб напрямок руху розчинника співпав з напрямком волокна.

Для хроматографічного розділення гідрофобних речовин папір імпрегнують різними гідрофобними речовинами: нафталеном, парафіном, розчином каучуку тощо. Такий гідрофобний папір слугує носієм для *неполярних нерухомих фаз*. Як рухомі фази у цьому випадку використовують суміші кислот з нижчими спиртами. Такий варіант розподільної хроматографії дозволяє розділити як органічні, так і неорганічні складні суміші і називається *методом обернених фаз*.

Хроматографія на папері, в якій розчинник рухається знизу вгору під дією *капілярних сил*, називається *висхідною*. У висхідній хроматографії розчинник, поглинаючись папером, піднімається вгору. Кожен з компонентів суміші, що розділяється, розподіляється між нерухомою та рухомою фазами по-різному, тому і швидкості руху речовин, що розділяються, в напрямку руху розчинника будуть різні (рис. 1.21).



1 – місце нанесення компонентів, що піддаються розділенню;

2 – зона компонента В; 3 – зона компонента А;

4 – висота, на яку піднявся розчинник

Рисунок 1.21 – Розділення методом висхідної паперової хроматографії

Для отримання хроматограми з «гнотиком» пришивають одним-двома стібками до центра диска паперовий джгутик зі смуги паперу шириною 4...5 мм.

При *низхідній* хроматографії рухома фаза, що міститься у верхній частині камери, під дією *гравітаційних сил* рухається донизу по паперу.

Радіальну хроматографію виконують у камері, що складається з двох основ чашок Петрі рівного діаметра, між якими поміщають паперовий диск трохи більшого діаметра. У нижню частину камери наливають розчинник. При хроматографуванні з «хвостиком» вирізають по радіусу паперового диска смугу шириною 2...3 мм (рис. 1.22), загинають її перпендикулярно диску і опускають у розчинник.

Крапля розчину, що аналізується, наноситься в центр паперового диска.

Компоненти, що розділяються, розташовуються навколо центра диска кільцями різного діаметра, які мають форму еліпсів, оскільки швидкість всмоктування розчинника залежить від напрямку волокон паперу (рис. 1.22). При проявленні хроматограми проводять капілярами з відповідними реагентами від центра диска по радіусу.

Можна розрізати диск на сектори і обробити кожний сектор окремим реагентом.

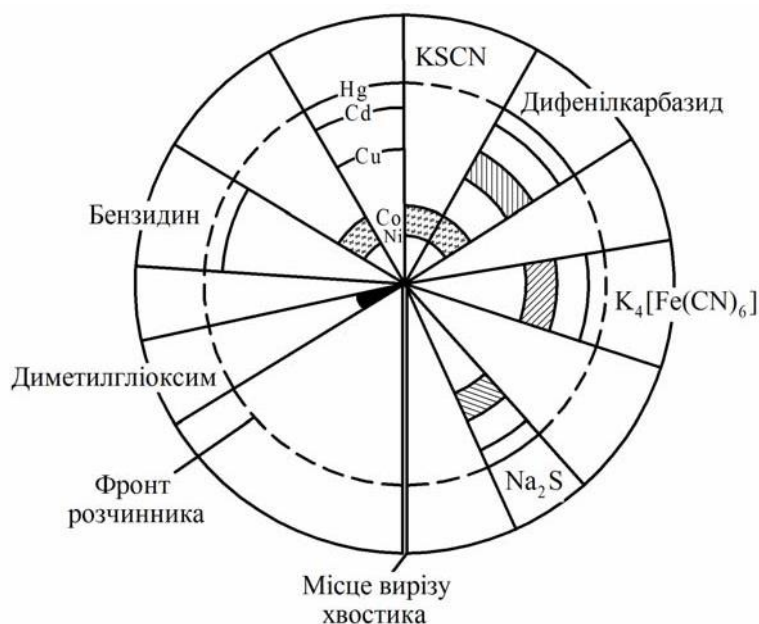


Рисунок 1.22 – Радіальна хроматограма

Рухома фаза. Елюент у паперовій хроматографії вибирають, виходячи з механізму розділення і, в першу чергу, залежно від природи нерухомої фази. При використанні чистого (неімпрегнованого) паперу елюентом може бути будь-яка рідина, в якій розчиняється суміш, що аналізується, і яка здатна до переміщення по паперу. Найчастіше за все використовують суміш води і органічних розчинників. З числа органічних розчинників найчастіше використовують спирти (етанол, метанол, *n*-пропанол, бутанол, аліловий спирт), етери (етилловий, метиловий, діоксани), кетони (ацетон, метилетилкетон, ацетилацетон) естери (метилацетат, етилацетат), органічні основи (піридин), трибутилфосфат, хлороформ. Усі ці розчинники повинні

бути насичені водою і мінеральними або органічними кислотами. Кислоти перешкоджають гідролізу солі, сприяють утворенню комплексу іона металу, змінюють рН середовища тощо. Мінеральна кислота, яка додана до розчинника, повинна мати той же аніон, що і солі, які хроматографуються. Як універсальний елюент для паперової хроматографії рекомендують систему, яка являє собою верхній шар суміші ацетатна кислота – *n*-бутанол – вода (1 : 4 : 5) після розшарування.

Іноді одним розчинником не вдається розділити всі речовини в суміші, тоді розділення проводять не одномірною, а двовимірною хроматографією (рис. 1.23). Для цього папір, на який нанесена крапля розчину (що містить суміш речовин), спочатку опускають однією стороною в один розчинник і проводять розділення; потім після висушування повертають папір на 90° і опускають іншою стороною в інший розчинник. Цей спосіб дозволяє розділяти близькі за властивостями суміші. Двовимірну хроматографію використовують також і в ТШХ.

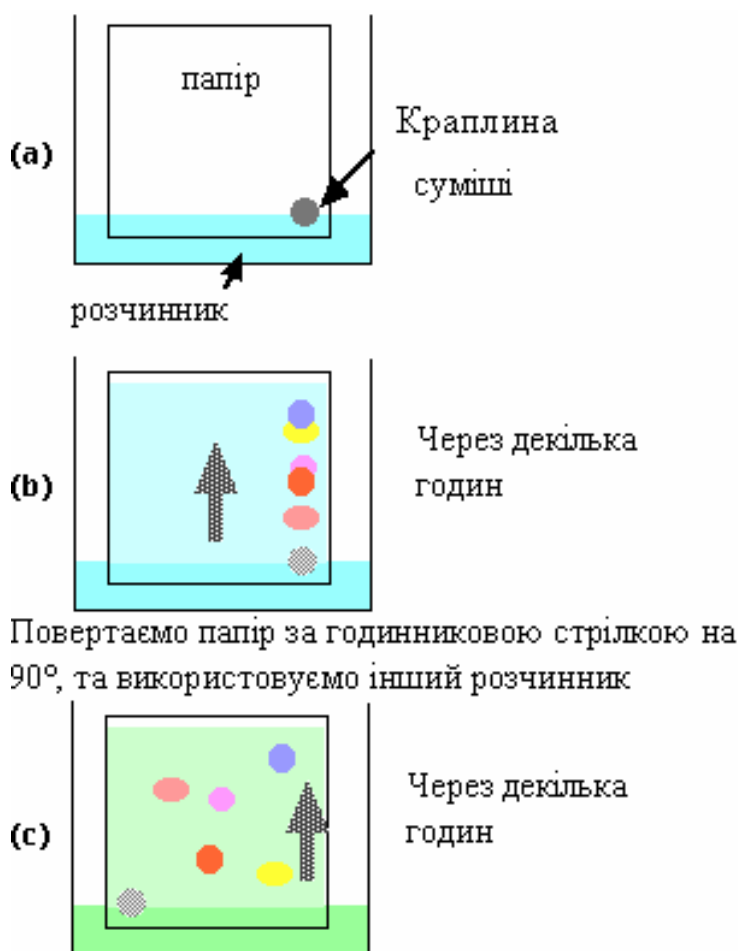


Рисунок 1.23 – Двовимірна хроматографія на папері

Якісний і кількісний аналіз. Методи якісної ідентифікації і кількісних визначень у паперовій хроматографії аналогічні відповідним методам в ТШХ, що описані вище. При виборі проявляючих реагентів, слід враховувати,

що в папері присутні перелічені вище функціональні групи і домішки (лігнін та іони металів).

У методі кількісного аналізу з вимірюванням площі плями використовують логарифмічну залежність площі плями S від концентрації компонента C у кожній плямі:

$$S = a + b \ln C.$$

1.4 Іонний обмін та іонообмінна і іонна хроматографія

Іонообмінна хроматографія – один із методів хроматографічного розділення, заснований на оборотному стехіометричному еквівалентному обміні іонів, які містяться в електроліті, і рухомих іонів, присутніх у сорбенті. Сорбенти, які здатні до такого обміну іонів, називаються *іонітами* або *іонообмінниками*.

Іонна хроматографія – високоефективний варіант колонкової іонообмінної хроматографії з кондуктометричним детектуванням розділених іонів.

Розділення суміші іонів, які містяться у розчині, засновано на неоднаковій здатності їх до обміну з іонами іонообмінника і відбувається за рахунок різних швидкостей переміщення компонентів по колонці у відповідності до їх значень коефіцієнтів розподілу.

1.4.1 Основні поняття і суть іонного обміну

Іонний обмін – це процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони і виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того ж знаку. Явище іонного обміну було відкрито ще у середині XVIII століття під час вивчення процесів, що відбуваються у ґрунтах. Носіями іонообмінних властивостей виявилися глинисті фракції, що складаються з алюмосилікатів.

За знаком заряду іонів іоніту (іонообмінника), які обмінюються на іони з розчину, іоніти розділяють на *катіоніти* (*катіонообмінники*) і *аніоніти* (*аніонообмінники*). Катіоніти обмінюються з розчином катіонами, а аніоніти – аніонами. Існують також *амфотерні іоніти*, здатні обмінюватися і катіонами, і аніонами. Такі іоніти називаються *амфолітами*.

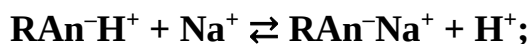
Іоніт складається з каркасу (*матриці*), який має позитивний або негативний заряд, що компенсується зарядом іонів протилежного знаку, тому в цілому іоніт електронейтральний. Іони іонообмінника, які компенсують заряд каркаса і здатні до обміну, мають назву *протиіони*. Здатність іоніту

до обміну протиіонів на іони з розчину обумовлена тим, що протиіони володіють певною рухливістю у межах каркасу.

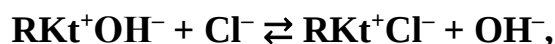
У порах іоніту містяться не тільки протиіони, але й розчинник і розчинені речовини. Тому поряд з обміном в іоніті відбуваються і такі процеси, як *набрякання*, що пов'язане з поглинанням розчинника, і *адсорбція* розчинених речовин.

Процеси іонного обміну на іонітах можна проілюструвати такими реакціями:

катіонний обмін:



аніонний обмін:



де **R** – каркас іоніту, який містить іоногенну групу An^- або Kt^+ , яка обумовлює заряд каркасу;

H^+ і OH^- – протиіони.

У зв'язку з тим, що властивості іоніту залежать від природи його протиіона, при характеристиці іоніту вказують, який іон є протиіоном. Якщо, наприклад, протиіонами будь-якого катіоніту є іони H^+ , то говорять, що цей катіоніт буде знаходитись у гідрогенній формі (H^+ -формі). Аніоніт, для якого протиіоном є, наприклад, хлорид-іон, буде знаходитись у хлоридній формі (Cl^- -формі).

Іонообмінні сорбенти повинні відповідати таким вимогам:

- 1) володіти високою поглинаючою здатністю;
- 2) володіти вибірковою сорбцією у відношенні до речовин суміші, що розділяється;
- 3) бути однорідними, мати достатній ступінь дисперсності для забезпечення необхідної швидкості сорбції та рівномірного проходження розчину через колонку з необхідною швидкістю;
- 4) мати обмежене набрякання, не розчинятись у розчині, який хроматографують, володіти механічною міцністю;
- 5) виробництво сорбентів має бути економічно доцільним.

1.4.2 Типи іонітів

Властивості іонітів має велика кількість різноманітних природних і синтетичних речовин. Найважливішими з них є синтетичні смоли, вугілля і деякі мінеральні речовини. Окремі їх види мають різноманітні властивості, що обумовлює широкі можливості застосування іонітів у найрізноманітніших галузях практики.

Мінеральні іоніти. Природні мінеральні іоніти є, як правило, кристалічними алюмосилікатами. У вузлах кристалічної ґратки алюмосилікатів іони Силіцію частково ізоморфно заміщені на іони Алюмінію, що призводить до негативного заряду матриці, який компенсується позитивно зарядженими іонами Натрію, Калію, Кальцію, Магнію та іноді Барію та Літію.

Найбільш важливими представниками цієї групи іонітів є *цеоліти*, загальна формула яких $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (n – ступінь окиснення атома лужного чи лужно-земельного металу M). До них відносяться мінерали:

анальцин $Na[Si_2AlO_6] \cdot H_2O$;

шабазит $(Ca, Na_2)[Si_2AlO_6]_2 \cdot 6H_2O$;

гармотом $(K_2, Ba)[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 5H_2O$;

гейландит $Ca[Si_3AlO_8]_2 \cdot 5H_2O$;

натроліт $Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot 2H_2O$.

Цеоліти мають правильну просторову сітчасту структуру з великими відстанями між вузлами решітки (розмір пор приблизно 3–7 Å). Унаслідок цього цеоліти порівняно слабо набрякають та рухливість протиіонів у їх порах дуже мала. Роль протиіонів виконують катіони лужних і лужно-земельних металів, які не зв'язані будь-якими певними місцями в решітці і здатні до обміну на катіони із розчину.

Деякі алюмосилікати (монтморилоніт $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$, бейделіт $Al_2[(OH)_2AlSi_3O_9OH] \cdot 4H_2O$) мають рихлу пошарову структуру. Вони утворюють дрібнодисперсну частину ґрунту – глини. Їх протиіони знаходяться в міжплощинних просторах. Ці алюмосилікати також мають катіонообмінні властивості.

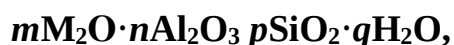
Алюмосилікати ведуть себе і як аніоніти, обмінюючись іонами OH^- на іони Cl^- , SO_4^{2-} та PO_4^{3-} . Такими мінеральними аніонітами, що використовуються в техніці, є апатит $[Ca_5(PO_4)_3]F$ і гідроксиapatит $[Ca_5(PO_4)_3]OH$.

Недоліком природних неорганічних іонітів є погана відтворюваність їх властивостей і низька хімічна стійкість. Усі неорганічні катіоніти, в тому числі і синтетичні, розкладаються кислотами та лугами, тому їх застосовують лише в нейтральних розчинах.

Синтетичні неорганічні іоніти. Відомі дві групи синтетичних неорганічних іонітів: плавлені пермутити і гелеподібні пермутити. Вони являють собою гідратовані штучні алюмосилікати, близькі за складом до природних цеолітів.

Плавлені пермутити отримують сплавленням суміші соди, поташу, польового шпату і каоліну. Не дивлячись на те, що плавлені пермутити мають неправильну структуру, вони дуже схожі з цеолітами.

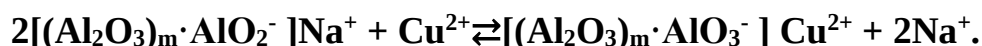
Гелеподібні пермутити мають загальну формулу



де M – одновалентний іон металу.

Унаслідок досить великої ємності поглинання (2...3 ммоль) пермутити застосовують для знесолювання води, очистки розчинів від домішок, розділення суміші речовин, вилучення іонів з відходів виробництва.

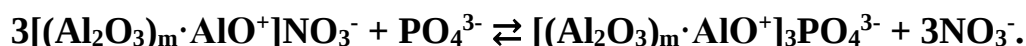
Неорганічним іонітом є спеціально активований алюміній оксид. Метод одержання алюміній оксиду полягає в отриманні алюміній оксиду осадженням з розчину натрій алюмінату. Одержаний таким чином катіоніт називають алюмінатним алюміній оксидом, йому відповідає формула $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_m \cdot \text{AlO}_2^-] \text{Na}^+$, тобто катіоніт одержується в натрієвій формі. Такий катіоніт здатний обмінювати іони Натрію на інші катіони згідно з рівнянням



Алюміній оксид для хроматографії можна перетворити з катіоніту в аніоніт при пропусканні крізь його шар розчин HNO_3 або HCl з молярною концентрацією 2 моль/дм³:



Після такого перетворення алюміній оксид містить NO_3^- -іони, здатні до обміну на інші аніони, наприклад, фосфат-іони:



Обмінна ємність алюміній оксиду становить 0,1...0,2 ммоль екв. іонів, що обмінюються, на 1 г сухого іоніту. В якісному аналізі іонообмінну хроматографію з активованим алюміній оксидом використовують для виявлення катіонів і аніонів, а також для видалення катіонів або аніонів, які заважають аналізуванню, наприклад PO_4^{3-} -іонів.

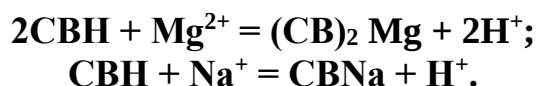
Крім пермутитів і алюміній оксиду, з синтетичних неорганічних іонітів потрібно назвати гелі Цирконію, які мають катіонообмінні властивості.

Іоніти на основі карбонових матеріалів. Деякі сорти кам'яного вугілля, м'яке і тверде буре вугілля мають властивості слабкокислих іонітів і можуть застосовуватися навіть без спеціальної обробки. Тут функціональними групами є, головним чином, рухомі карбоксильні групи гумінових складових. Гелеподібне буре вугілля, жирне кам'яне і блискуче буре вугілля, після обробки їх розчинами натрій гідроксиду і хлоридної кислоти, мають гарні катіонообмінні властивості, які також мають рухомі карбоксильні групи.

Сульфування бурого, кам'яного вугілля й антрацитів концентрованою сульфатною кислотою дозволяє вводити у вугілля рухомі сульфогрупи, а також карбоксильні групи, які отримуються в результаті окиснення. Сульфування сприяє проходженню реакцій поліконденсації і перетворює вугілля на гель. Завдяки цьому іоніти на основі сульфованого вугілля

наближуються за своїми властивостями до синтетичних органічних іонітів. Але, у порівнянні з останніми, сульфоване вугілля має менш визначені властивості, неоднорідний склад, а також меншу хімічну стійкість, особливо до дії лугів. Сульфоване вугілля широко використовують для очистки води.

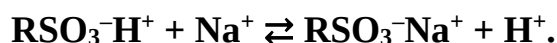
Обмінні реакції з використанням сульфованого вугілля (СВ) можна виразити такими рівняннями:



Динамічна обмінна ємність сульфованого вугілля дорівнює 0,750...0,960 ммоль екв. / г.

Іоніти на основі синтетичних смол. Найбільше практичне значення мають синтетичні органічні іоніти. Їх отримують шляхом полімеризації або поліконденсації мономерів. Найбільш зручними в роботі виявились іоніти, що отримані на основі співполімеризації стиролу та дивінілбензену. Зазвичай вміст дивінілбензену, що виконує функцію зшиваючого агента, становить 8...10 %. Такі смоли меншою мірою змінюють свій об'єм під час набрякання. Масову частку дивінілбензену в полімеризаційній суміші часто застосовують для визначення відсотка поперечних зв'язків у смолі. Наприклад, сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має 8 % дивінілбензену. Варіюючи ступінь поперечного зшивання у полімерної смоли, можна отримувати іонообмінники з різною селективністю. Додаткове зшивання збільшує механічну міцність, але при цьому зменшує здатність до набрякання.

У процесі синтезу або шляхом обробки отриманого полімеру їм надають іонообмінних властивостей. Наприклад, сульфуванням співполімеру стиролу і дивінілбензену отримують катіонообмінну смолу, що містить здатні до іонного обміну кислотні сульфогрупи $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Ця група хімічно зв'язана з молекулою смоли, однак висока рухливість протиіона H^+ дозволяє заміщувати його на інші катіони, наприклад:



Синтетичні іонообмінні смоли є типовими гелями. Їх каркас, так звана матриця (на рис. 1.24 позначено **R**), складається з неправильної високополімерної просторової сітки вуглеводневих ланцюгів. У матриці закріплені групи, які несуть заряд, так звані фіксовані іони. У синтетичних смол катіонітів це кислотні групи $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, AsO_3^{2-} . Негативні заряди каркасу компенсуються позитивними зарядами протиіонів H^+ , Na^+ тощо, тому в цілому, катіоніт залишається нейтральним. Протиіони, на відміну від функціональних груп каркасу, мають рухливість і можуть переходити у розчин в обмін на еквівалентну кількість іонів з розчину.

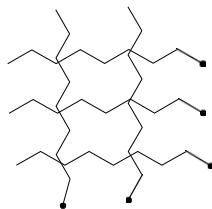
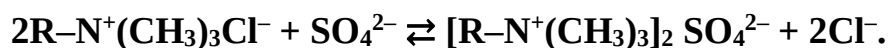


Рисунок 1.24 – Каркас синтетичного іонообмінника

Фіксуючими функціональними групами каркасу аніонітів є групи NH_3^+ , $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$, $\equiv\text{N}^+$, $\equiv\text{S}^+$. Позитивні заряди каркасу аніоніту компенсуються негативними зарядами протиіонів OH^- або Cl^- . Найбільш розповсюджені аніоніти з групою четвертинної амонійної основи:



У цьому випадку для двозарядного сульфат-іона необхідні два активні іонообмінні центри.

Іоніти, що містять однакові іоногенні групи, називають *монофункціональними* (КУ-2, АВ-17 тощо), а ті, що мають одночасно декілька різних груп, наприклад групи OH та SO_3H , – *поліфункціональними* (КУ-1, ЭДЭ-10П).

Матриця іоніту гідрофобна. Введення фіксуючих іонів означає введення в гідрофобну матрицю гідрофільних груп, внаслідок чого матриця набуває здатності до набрякання, а смола перетворюється на поліелектроліт. Щоб її розчинити, потрібно розірвати міцні $\text{C}-\text{C}$ зв'язки. Тому іоніти нерозчинні в усіх розчинах, які не руйнують сам іоніт.

Таким чином, синтетичні іонообмінні смоли є гелями поліелектролітів, здатних до набрякання. Але їх набрякання обмежене завдяки наявності в полімерній молекулі поперечних зв'язків.

На відміну від каркасу цеолітів, каркас синтетичної смоли не має періодичної структури. Унаслідок цього розміри пор синтетичних іонітів не однакові і бути іонними ситами вони не можуть.

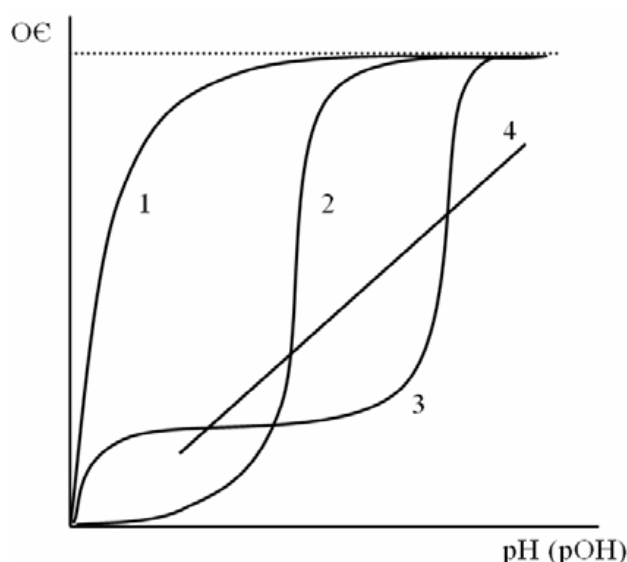
Іонний обмін, як правило, проводять у *динамічних* умовах шляхом пропускання розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом. Іонний обмін можна також провести в *статичних* умовах, коли наважку іоніту вносять у розчин, який містить іони, що обмінюються, і витримують при струшуванні до повного обміну.

В останній час широке використання знаходять іонообмінники з синтетичних смол у вигляді пластин, плівок і т. д. Іонообмінну хроматографію можна провести і в тонкому шарі (тонкошарова іонообмінна хроматографія).

Іонообмінні смоли, які використовують для виготовлення пластин для тонкошарової хроматографії (наприклад сильнокислотний катіонообмінник Dowex 50W у натрієвій або протонованій формі і сильноосновний аніонообмінник Dowex 1 у хлоридній формі), мають розмір зерен від 40 до 80 мкм. Для приготування пластинок водну суспензію, яка складається з 6 частин іонообмінної смоли та 1 частини порошкоподібної целюлози, розпилюють шаром товщиною 0,2...0,3 мм.

Іоніти на основі синтетичних смол, а також інші іоніти класифікують за здатністю обміну їх гідроген-іонів (для катіонітів в H^+ -формі) і гідроксид-іонів (для аніонітів в OH^- -формі) на інші іони з розчину при різноманітних значеннях рН. Ця класифікація іонітів запропонована Б. П. Нікольським. Згідно із цією класифікацією розрізняють чотири типи іонітів, як для катіонітів, так і для аніонітів.

I тип – іоніти, які виявляють властивості сильних кислот або сильних основ. Катіоніти цього типу характеризуються легкістю витіснення з них гідроген-іонів іншими катіонами розчину і залежністю обмінної ємності від рН у дуже вузькій області (рис. 1.25, крива 1). Обмінна ємність такого типу катіонітів швидко зростає з ростом рН розчину і вже при малих значеннях рН, досягаючи граничної величини, залишається постійною при подальшому збільшенні значень рН. Функціональними групами в катіонітах I типу є сульфогрупи $-SO_3H$, які введені в ароматичне кільце полімеру (рис. 1.26). Сульфогрупи, подібно до сульфатної кислоти, легко дисоціюють на $-SO_3^-$ -іон, який залишається в каркасі, і гідроген-іон, який є протиіоном. Сульфокатіоніти характеризуються великою швидкістю встановлення іонообмінної рівноваги. Катіоніти I типу називають *сильнокислотними* або *універсальними*. До катіонітів I типу відносяться синтетичні смоли КУ-2, КУ-3, КУ-4, СДВ-2, СДВ-3 і АР. Сильнокислотні катіонообмінні смоли можна застосовувати в діапазоні рН від 1 до 14.



1 – I тип іонітів; 2 – II тип іонітів; 3 – III тип іонітів;
4 – IV тип іонітів

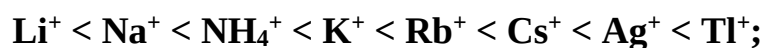
Рисунок 1.25 – Криві залежності обмінної ємності іоніту від рН розчину

Для сильнокислотних катіонітів більшу спорідненість до катіонообмінника має катіон з більшим зарядом.

У загальному випадку можна представити такий обмінний ряд залежно від заряду катіона:



На основі експериментально визначених констант іонообмінних рівноваг складені ряди селективності поглинання для різних іонів, що мають однакову величину і знак заряду:



Чим правіше розташований іон у такому ряді, тим вища спорідненість його до катіонообмінника.

Аніоніти I типу легко обмінюють гідроксид-іони на аніони з розчину, їх обмінна ємність також залежить від рОН розчину, як обмінна ємність катіонітів від рН.

Аніоніти цього типу містять четвертинні аміни ($\equiv N^+OH^-$), які легко дисоціюють на гідроксид-іони та іони $\equiv N^+$, які входять у каркас іоніту. Аніоніти I типу називають високоосновними. *Високоосновні аніонообмінники* можна застосовувати в діапазоні рН від 0 до 12.

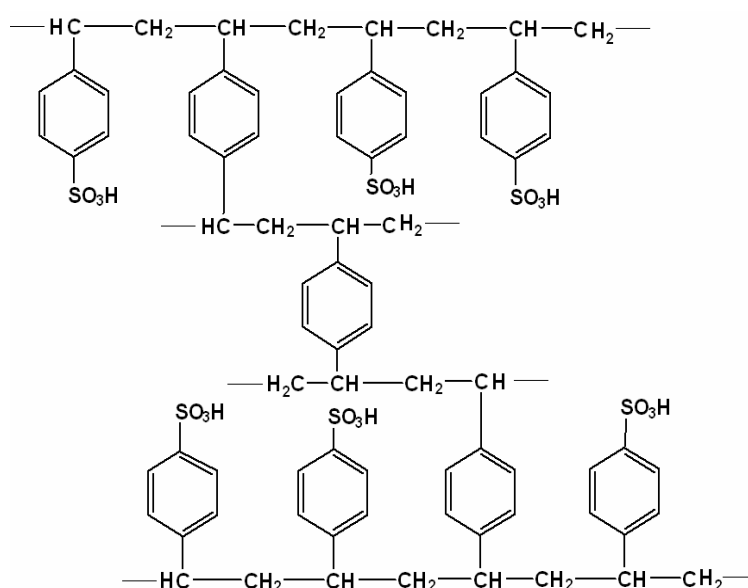


Рисунок 1.26 – Структура катіоніту КУ-2-8

До аніонітів І типу відносяться синтетичні смоли АВ-16, АВ-17 (рис. 1.27).

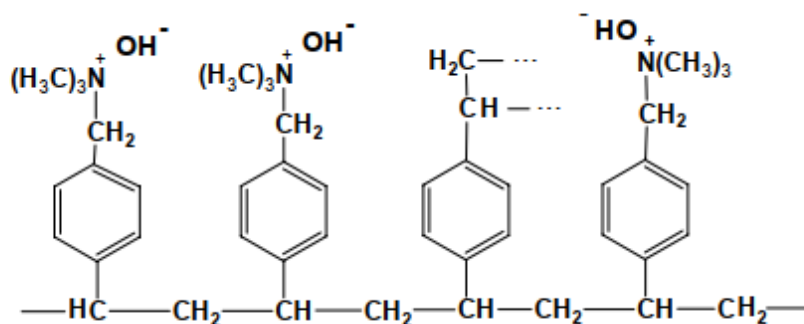
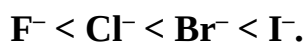


Рисунок 1.27 – Структура аніоніту АВ-17

З наведеної формули фрагменту будови аніоніту АВ-17 виходить, що іоногенними групами в ньому є четвертинна амонійна основа.

Для аніонітів цього типу також є ряди селективності поглинання аніонів, наприклад:



II тип – іоніти, які проявляють властивості слабких кислот або основ. Для катіонітів цього типу характерно, що при малих значеннях рН розчину більшість катіонів не витискує з них гідроген-іони, тому що дисоціація слабкокислотних груп пригнічується в сильнокислих розчинах. При зростанні рН розчину обмінна ємність катіонітів цього типу різко збільшується і досягає найбільшого значення (рис. 1.25, крива 2). Величина рН розчину, при якій починає різко збільшуватися обмінна ємність катіоніту, залежить від концентрації катіона в розчині і природи іоніту. Чим слабше виражені кислотні властивості катіоніту, тим більш високим значенням рН відповідає підняття кривої 2 на рисунку 1.25. Фіксуєними групами катіонітів II типу є групи, характерні для слабких кислот: $-\text{COOH}$ карбоксигрупа, $-\text{SiO}_3\text{H}$ силікатна група, $-\text{OH}$ фенольна група та інші. Слабкокислотні катіоніти називають ще буферними катіонітами (КБ), їх можна застосовувати в діапазоні рН від 5 до 14. До катіонітів II типу відносять силікагель, скло ЕС-1, яке застосовується для виготовлення скляних електродів, а також синтетичні смоли КБ-4, КБ-4П2, СГ-1.

Властивості аніонітів II типу залежать від рОН так, як залежать властивості катіонітів від рН.

Аніоніти II типу мають в якості фіксуєних іонів аміногрупи: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ або $\equiv\text{NH}^+$. Аніонітами II типу є синтетичні смоли ЕДЕ-10П, АН-2Ф, ММГ-1. Слабкоосновні аніонообмінники можна застосовувати в діапазоні рН від 0 до 9.

III тип – іоніти змішаного типу, які проявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот або, відповідно, основ. Іоніти цього типу володіють

двома граничними значеннями обмінної ємності залежно від рН або рОН розчину (рис. 1.25, крива 3). Для катіонітів перша величина граничної обмінної ємності пов'язана з присутністю в їх складі сильнокислотних груп, а інша обумовлена наявністю слабокислотного фіксуємого іону. Як приклад катіонітів, що відносяться до III типу, можна привести синтетичні смоли КУ-1, КУ-6, КБУ-1, СНФ, КФ-1, КФУ, СМ-12, а також сульфовугілля.

До аніонітів цього типу відноситься синтетичний аніоніт ПЕК.

IV тип – іоніти, обмінна ємність яких з ростом рН або рОН безперервно збільшується. Іоніти, які відносяться до цього типу, поведуть себе подібно суміші багатьох кислот або основ різноманітної сили. Залежність обмінної ємності від рН для катіонітів такого типу, зображена графічно, близька до прямої (рис. 1.25, крива 4). Для іонітів цього типу іноді неможливо знайти граничне значення обмінної ємності. Типовим прикладом іонітів IV типу можуть бути ґрунт, глини, глауконіт.

Щоб встановити тип іоніту, за експериментальними даними будують графік залежності обмінної ємності від рН або рОН розчину. Для визначення цієї залежності краще користуватися методом побудови кривих титрування.

Можливості виготовлення іонітів із специфічними властивостями на основі органічних полімерних смол практично необмежені. Сучасний синтез дозволяє залежно від призначення іоніту варіювати вид і число фіксуємих іонів, будову матриці, а також число поперечних зв'язків у ній. Синтезовані біполярні іоніти, що містять одночасно групи, притаманні як катіонам, так й аніонам (амфотерні іоніти) – АНКБ-7, АНКУ тощо.

Для підвищення селективності іонітів використовують так звані хелатні іоніти, які є органічними полімерами, що містять хелатоутворюючі групи, наприклад, імінодіацетатну або оксимну.

На даний час більшого застосування знаходить новий тип іонообмінних смол – *макропористі полімери* з високим відсотком поперечних зв'язків. Такі полімери не утворюють гелів, а тому досить слабо набрякають і слабо стискаються під час висушування. Полімеризацію проводять таким чином, щоб кожна гранула смоли містила сотні жорстких мікросфер, сполучених відносно великими порами і каналами. Макропористі полімери використовують як адсорбенти органічних сполук; отримані із таких полімерів іонообмінні смоли особливо корисні при проведенні іонообмінних процесів у неводних розчинниках.

У наш час випускається велика кількість різноманітних іонообмінних смол.

1.4.3 Стисла характеристика деяких іонообмінних смол

Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має структуру гелю, містить тільки один тип іонообмінних груп – сульфогрупу. Катіоніт отримують сульфонуванням співполімеру стирену у вигляді гранул з 8 % дивінілбензену

(ДВБ). Катіоніт відрізняється високою хімічною стійкістю в розбавлених розчинах лугів і кислот, органічних розчинниках і деяких окисниках. Сильнокислотний катіоніт **КУ-2-8чС** є модифікацією катіоніту КУ-2-8 і відрізняється від нього особливою чистотою. Він застосовується для глибокого знесолювання води і розділення сумішей різних компонентів. Сильнокислотний катіоніт **КУ-2-20** має структуру гелю і відрізняється від **КУ-2-8** високим (20 %) вмістом дивінілбензену. Випускається в H^+ -формі, застосовується для очищення гальванічних виробів.

Слабкокислотний катіоніт КБ-2 – монофункціональний катіоніт, має структуру гелю, містить карбоксильні іоногенні групи. Катіоніт КБ-2 отримують суспензійною співполімеризацією метакрилату з 2...3 % ДВБ з наступним омиленням ефірних груп співполімеру. За хімічними властивостями катіоніт КБ-2 близький до таких зарубіжних іонітів: **варіон КS** (Угорщина), **вофатит СР** (Німеччина), **дуолайт СС-3** (Франція), **іонак С-270** (США). **Сильноосновний аніоніт АВ-17-8** має структуру гелю, містить тільки один тип іонообмінних груп – четвертинні амонієві основи. Отримують хлорметилуванням співполімеру стирену з 8 % ДВБ з наступною взаємодією з триметиламіном. Аніоніт АВ-17-8 за структурою і властивостями близький до таких зарубіжних аніонітів: **амберлайт ІРА-400** (США), **даукс-1** (США), **зероліт FF** (Англія), **дуолайт А-101** (Франція), **вофатит SBW** (Німеччина), **леватит М-500** (Німеччина), **варіон АТ-600** (Угорщина). Аніоніт **АВ-17-8чС** є модифікацією аніоніта **АВ-17-8** і відрізняється від нього особливою чистотою.

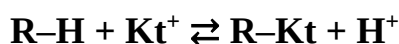
Слабкоосновний аніоніт АН-21 має структуру гелю, іоногенними групами є первинні і вторинні аміногрупи. Отримують амінуванням хлорметильованих співполімерів стирену і дивінілбензену гексаметилендіаміном. Даний аніоніт виготовляють у сольовій формі у двох модифікаціях з вмістом дивінілбензену 6 і 14 %. Аніоніт АН-21 використовують для виділення іонів кольорових і рідкісних металів у гідрометалургії. За кордоном аніоніти такого типу не виготовляються.

Сильнокислотний катіоніт КУ-1 є біфункціональним катіонітом, що містить сульфогрупи і фенольний залишок. Його отримують конденсацією фенол сульфокислоти з формальдегідом у кислому середовищі. Катіоніт відрізняється стійкістю в кислих, нейтральних і слабколужних середовищах, але руйнується при дії концентрованих лугів і окисників. Катіоніт **КУ-1** відповідає таким зарубіжним аналогам: **амберлайт ІР-100** (США), **іонак С-200** (США), **вофатит К** (Німеччина).

На вітчизняному підприємстві ПАТ «Азот» у м. Черкаси працює цех виробництва іонообмінних смол, який випускає гелеві катіоніти **КУ-2-8** у Na^+ та H^+ -формах, **КУ-2-8-КР** (крупнозернистий), **КУ-2-8-чС** (чистий), макропористі катіоніти **КУ-23-10/60** та **КУ-23-4/60** і аніоніт **АВ-17-8**.

1.4.4 Іонообмінна рівновага

Якщо іоніт, який містить протііони тільки одного виду, наприклад H^+ , помістити в розчин, в якому знаходяться іони іншого виду (Kt^+), то іони H^+ будуть залишати іоніт і переходити в розчин, а іони Kt^+ будуть в строго еквівалентній кількості переходити в іоніт. При досягненні рівноваги іоніт і розчин будуть містити іони H^+ і Kt^+ у певному кількісному співвідношенні. Застосовуючи закон дії мас, встановлену рівновагу можна описати кількісно константою рівноваги, яка називається **константою рівноваги іонного обміну**. Наприклад, для реакції катіонного обміну



отримаємо

$$K_{\text{обм}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}^+][\text{Kt}^+]}$$

де $[\text{Kt}^+]$, $[\text{H}^+]$ – рівноважні концентрації іонів у фазі іонообмінника,
 $[\text{H}^+]$, $[\text{Kt}^+]$ – рівноважні концентрації іонів у розчині.

Більш строго цю рівновагу характеризують *термодинамічною константою рівноваги* $K_{\text{обм}}^a$:

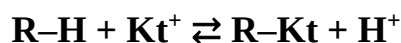
$$K_{\text{обм}}^a = \frac{a(\text{Kt}^+)a(\text{H}^+)}{a(\text{H}^+)a(\text{Kt}^+)}.$$

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбованості іонів. Якщо $K_{\text{обм}} = 1$, сорбційна здатність іона, що витісняється, та іона, що витісняє, однакова; якщо $K_{\text{обм}} > 1$, сорбційна здатність іона, що витісняє, більша; якщо $K_{\text{обм}} < 1$, сорбційна здатність іона, що витісняється, вища. Таких констант відомо дуже багато.

Чим більша різниця між константами рівноваги іонного обміну, тим ефективніше розділення катіонів, тому процес іонного обміну може бути застосований для розділення сумішей катіонів, тобто для іонообмінної хроматографії.

Для опису іонообмінної рівноваги на практиці частіше застосовують концентраційний коефіцієнт розподілу. **Концентраційний коефіцієнт розподілу, D_c** – це відношення *аналітичних концентрацій іона* в нерухомій і рухомій фазах. Слово «концентраційний» часто пропускають. Концентрація іону в нерухомій фазі зазвичай виражається в моль на 1 см^3 набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль / см^3 розчину. Для реакції катіонного

обміну



$$D_c = \frac{[\text{R-Kt}^+]}{[\text{Kt}^+]}$$

За допомогою коефіцієнта розподілу розраховують утримувані об'єми йонів, що розділяються:

$$V_R = V_m + D_c \cdot V_{\text{нерух. фази}},$$

де V_R (загальний утримуваний об'єм) – об'єм елюенту, який необхідно пропустити через колонку з певною швидкістю, щоб елюювати компонент;

$V_{\text{нерух. фази}}$ – об'єм нерухомої фази;

V_m (мертвий об'єм) – об'єм елюента, необхідний для вимивання компонента, що не сорбується (об'єм колонки, не зайнятий сорбентом).

Загальний утримуваний об'єм пов'язаний з об'ємною швидкістю протікання елюента співвідношенням

$$V_R = F_c \cdot t_R,$$

де F_c (об'ємна швидкість потоку) – швидкість потоку рухомої фази в $\text{см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$;

t_R (абсолютний час утримування) – час від моменту введення проби до моменту елюювання компоненту (максимуму піку).

Для опису іонообмінної рівноваги в сучасній іонообмінній хроматографії часто використовують **массове відношення розподілу**, D_m – відношення кількості компоненту (ммоль) у нерухомій і рухомій фазах. Величину D_m можна розрахувати за експериментально визначеним об'ємом утримування іона:

$$D_m = (V_R - V_m)/V_m.$$

Можливість розділення катіонів (аніонів) на колонці можна передбачити, знаючи фактор розділення цих іонів α (A/B). Фактор розділення двох компонентів – відношення концентраційних коефіцієнтів розподілу двох компонентів A і B , виміряних в однакових умовах, або відношення *масових відношень розподілу* двох компонентів A і B , виміряних в однакових умовах:

$$\alpha (A/B) = D_c (A)/D_c (B) = D_m (A)/D_m (B).$$

Під час послідовного розділення кількох речовин склад елюента після повного елюювання кожної речовини зазвичай змінюють, щоб досягти найбільш швидкого елюювання речовин.

Можливість і ефективність розділення катіонів (аніонів) визначають також за допомогою *коефіцієнтів селективності*, які є відношенням констант рівноваги іонного обміну двох іонів А і В, що розділяють:

$$k_{A/B} = \frac{K_A}{K_B}$$

Наприклад, коефіцієнт селективності при розділенні катіонів Co^{2+} і Ni^{2+} на катіоніті КУ-2 $k_{\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}} = 0,49$. Отже, здатність іонообмінника відбирати іони Co^{2+} приблизно у два рази менше, ніж іони Ni^{2+} , які присутні в одному і тому ж розчині. Якщо іони розчину, що обмінюються з катіонообмінником, мають різні за величиною заряди, то необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, для обміну сульфат- і хлорид-іонів з розчину на аніонообміннику коефіцієнт селективності дорівнює:

$$K_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}^-]^2[\text{SO}_4^{2-}]}$$

1.4.5 Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості іонітів

Іоніти характеризуються рядом *фізико-хімічних* та *фізико-механічних властивостей*.

До фізико-хімічних властивостей відносяться: обмінна ємність, здатність іоніту до регенерації, швидкість іонного обміну, хімічна стабільність. Хімічна стабільність – це стійкість іоніту до зміни рН розчину і до дії окисників.

До фізико-механічних властивостей іонітів відносяться: вологість у повітряно-сухому стані, пористість, фракційний склад у набряклому стані, механічна міцність і термічна стійкість, насипна маса, істинна густина у гідратованому і негідратованому стані, питомий об'єм, набрякання. Термічну стійкість частинок іонообмінника можна оцінити шляхом висушування іонообмінника при підвищених температурах. Після висушування не повинна змінюватися форма частинок іонообмінника і його іонообмінні властивості. Властивості синтетичних іонітів (ступінь набрякання, рухомість протиіонів, електропровідність) в основному визначаються числом і типом фіксуючих іонів, а також будовою матриці, особливо кількістю поперечних зв'язків у ній (ступенем зшивання).

Насипну масу (густину) іоніту (d_s) виражають у г/см³ і розраховують за формулою

$$d_s = \frac{m}{V},$$

де m – наважка іоніту, г;
 V – об'єм іоніту, см³.

Вологість товарної смоли визначається зменшенням маси смоли при висушуванні наважки іоніту при температурі 90...95 °С до постійної маси. Розрахунок вологості смоли у відсотках здійснюють за формулою

$$\omega(\%)(H_2O) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100,$$

де m_1 – наважка смоли до висушування;
 m_2 – маса висушеної смоли.

Іонообмінні смоли не розчинні у воді, але при зануренні у воду поглинають її, тобто набрякають. Під **набряканням** іоніту розуміють зміну його маси або питомого об'єму при переході з сухого стану у набряклий. Набрякання залежить від природи матриці і ступеня її зшивання, природи розчинника, щільності заряду іонів, що зв'язані з матрицею, а також від природи протиіону. Чим більше в структурі смоли гідрофільних іоногенних груп (чим більша ємність смоли), тим більше іонообмінник схильний до набрякання. При незначній кількості поперечних зв'язків у матриці іонообмінника набрякання значно збільшується і, навпаки, при значному ступені поперечного зшивання набрякання зменшується, оскільки йому заважають поперечні зв'язки.

При визначенні набрякання бюкс зі смолою, яка набрякла, доводять у сушильній шафі при температурі 105 °С до постійної маси. Розрахунок коефіцієнта набрякання (ω_{H_2O}) здійснюють за формулою

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_1},$$

де m_1 – маса смоли, яка набрякла, г;
 m_2 – маса висушеної смоли, г.

Набрякання (коефіцієнт набрякання) можна також виразити у відсотках.

Основною характеристикою якості іонообмінника є його **обмінна ємність**, тобто активність, яка визначається числом функціональних груп каркасу іоніту та ступенем їх іонізації. Розрізняють декілька видів обмінної ємності: *теоретичну питому ємність іонообмінника, об'ємну ємність іонообмінника, практичну питому ємність іонообмінника, ємність шару іонообмінника до проскоку*.

Теоретична питома ємність іонообмінника, Q_0 – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 г сухого іонообмінника. Якщо немає інших вказівок, необхідно зазначати ємність з розрахунку на 1 г катіонообмінника в H^+ -формі і аніонообмінника в Cl^- або OH^- -формі. Теоретична питома ємність даного іонообмінника є постійною величиною і визначається тільки кількістю фіксованих іонів, тобто іонів, які визначають заряд каркасу, і не залежить від стану іоніту, від природи протиіону і від рН розчину.

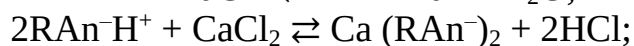
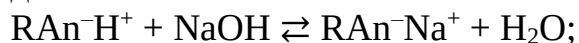
Об'ємна ємність іонообмінника Q_v – це кількість речовини еквівалента іоногенних груп (ммоль), що міститься в 1 см^3 набряклого іонообмінника (слід вказувати форму іонообмінника та середовище).

Практична питома ємність іонообмінника, Q_A – загальна кількість ммоль еквівалента іонів, яку поглинув 1 г сухого іонообмінника за певних умов. Ця ємність залежить від ряду факторів, зокрема від рН розчину, і не є постійною величиною, тому при визначенні практичної питомої ємності іонообмінника необхідно вказувати умови, за яких вона визначена. Величина практичної питомої обмінної ємності синтетичних іонообмінних смол становить звичайно 2...10 ммоль екв. іона на 1 г смоли.

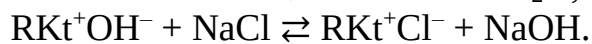
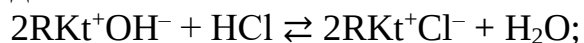
Для визначення практичної питомої обмінної ємності іонообмінних смол існують два методи – *статичний і динамічний*.

Практичну обмінну ємність, яка знайдена у *статичних* умовах, коли наважку смоли вносять у розчин, що містить достатню концентрацію іонів, які насичують смолу, і витримують при струшуванні до повного насичення, називають статичною обмінною ємністю (СОЄ). Найбільш розповсюдженими іонообмінними реакціями, які лежать в основі визначення обмінної ємності іоніту статичним методом, є такі:

для катіонообмінних смол:



для аніонообмінних смол:



Практична обмінна ємність, яка отримана в *динамічних* умовах (при пропусканні розчину, який містить іони, що обмінюються, через колонку з іонітом), характеризується двома показниками: *динамічною обмінною ємністю іонообмінника до проскоку* (Q_v або ДОЄ) та *повною динамічною обмінною ємністю* (ПДОЄ). *Практична обмінна ємність шару іонообмінника до проскоку* – ємність шару іонообмінника, отримана експериментально шляхом пропускання розчину з деякою іонною або молекулярною формою через колонку з іонообмінником і вимірювання кількості цієї форми, яка була поглинута до моменту її виявлення в елюаті. Ємність до проскоку можна виражати в ммоль речовини еквівалента, або мг, що поглинув 1 г сухого іонообмінника або 1 см^3 об'єму шару.

Повну динамічну обмінну ємність знаходять за повним насиченням іоніту даним іоном, тобто розчин, який містить іони, що обмінюються, пропускають крізь колонку з іонітом до тих пір, доки концентрація розчину,

який витікає з колонки, не дорівнюватиме концентрації вхідного розчину. ПДОЄ більша, ніж ДОЄ. ПДОЄ, яка виражається в ммоль еквівалента на 1 г сухої смоли, не залежить від природи іону, який насичує іонообмінні групи, розмірів колонки, а також від випадкових факторів. ПДОЄ сухої сульфованої катіонообмінної смоли, що знаходиться в H^+ -формі, дорівнює приблизно 5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли становить приблизно 1,8 ммоль екв./см³. ПДОЄ сухої аніонообмінної смоли четвертинного амонійного типу, що знаходиться в Cl^- -формі, дорівнює 3,0...3,5 ммоль екв./г, а ПДОЄ вологої смоли становить приблизно 1,2 ммоль екв./см³.

Обмінна ємність, яка визначається в статичних умовах, може відрізнятися від величини обмінної ємності, яка отримана у динамічних умовах.

1.4.6 Підготовка іонообмінних смол до роботи і регенерація іонітів

Важливою умовою успішного вирішення практичних завдань за допомогою іонообмінної хроматографії є правильний вибір типу іонообмінника, його підготовка, а також визначення умов проведення досліду, і, особливо, розмірів колонки. Тому хроматографуванню повинна передувати підготовка іоніту, випробування певних його властивостей і встановлення на їх основі оптимальних розмірів (довжини і діаметра) хроматографічної колонки.

Одним з факторів, який суттєво погіршує повноту розділення суміші, що аналізують, і сприяє розмиванню зон компонентів цієї суміші, є так званий пристіночний ефект. Для усунення цього ефекту або для зведення його дії до мінімуму, необхідно застосовувати іоніти з однорідним зерном. Співвідношення діаметра колонки до діаметра окремого зерна не повинно бути менш ніж 40:1. Цим визначаються нижні межі розмірів колонок.

Як колонки рекомендується використовувати скляні трубки з краном знизу. Як правило, в іонообмінній хроматографії колонку заповнюють і промивають зверху. При цьому важливо дотримувати строгу вертикальність колонки, рівномірність заповнення і відсутність пухирців, утворених пилом і повітрям в шарі іоніту.

Важливою стадією роботи з іонообмінниками є їх *підготовка до проведення експерименту і регенерація* їх після використання. Товарні іоніти досить часто є сумішами, в яких поряд з основною речовиною – високополімерною смолою – присутні різноманітні домішки, особливо іони феруму(III). Тому іоніти необхідно попередньо очищати. Крім того, іоніт повинен бути доведений до набрякання, тому що тільки в набряклому стані його слід завантажувати в колонку.

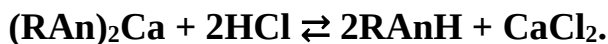
Відомі різноманітні методики підготовки іонітів до проведення експерименту. Розглянемо найбільш прості з них.

Порцію товарного зразку промивають дистильованою водою для видалення дрібних часточок катіоніту, заливають дистильованою водою і залишають для набрякання на добу.

У штативі вертикально закріплюють колонку, на дно її поміщують грудку скляної вати або пористу перетинку. Скляним шпателем через лійку переносять набряклі зерна катіоніту в колонку, наповнену до половини об'єму дистильованою водою. Заповнення колонки водою перешкоджає утворенню пухирців повітря між зернами катіоніту. Слід запам'ятати, що над зернами катіоніту постійно повинен знаходитися шар рідини не менше 2 см.

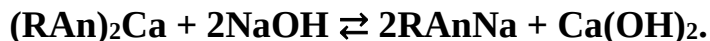
Для переведення катіоніту, який ще не був у застосуванні, в H^+ -форму крізь колонку пропускають 2 М розчин кислоти (HCl або H_2SO_4) зі швидкістю 1...2 краплі / с до негативної реакції на ферум(III)-іони з амоній тіоціанатом в елюаті, який витікає з колонки. Звичайно на відмивку сорбованих іонів необхідно 100 см^3 2 М розчину HCl. Після цього катіоніт відмивають від кислоти дистильованою водою (швидкість пропускання 2...3 краплі/с) до отримання жовтого кольору з метиловим оранжевим в порції промивної рідини із колонки. На відмивку катіоніту від кислоти необхідно 100 см^3 води. У випадку утворення у колонці пухирців повітря іоніт потрібно розрихлити скляною паличкою.

Таким же способом *регенерують катіоніт*, пропускаючи крізь колонку 2 М розчин HCl або H_2SO_4 . Так, наприклад, якщо катіоніт раніше сорбував іони Кальцію, то регенерацію його можна зобразити за схемою



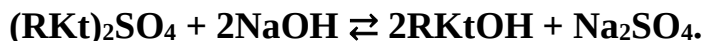
При регенерації відмивку катіоніту проводять від сорбованих раніше іонів, в нашому прикладі – від іонів Кальцію (проба з амоній оксалатом).

Пропускаючи крізь колонку 2 М розчин NaOH або KOH, отримуємо катіоніт в натрієвої формі:

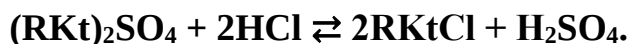


При підготовці *аніоніту* до проведення експерименту йому також дають набрякнути в дистильованій воді впродовж доби, потім переносять у ділильну лійку і промивають 2 М розчином HCl до повного видалення ферум(III)-іонів. Після цього аніоніт промивають дистильованою водою, а потім 1 М розчином NaOH до негативної реакції у фільтраті на хлорид-іон (проба з аргентум нітратом). Закінчують підготовку аніоніту промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції проби фільтрату з фенолфталейном. Таким чином отримують OH^- -форму аніоніту.

Регенерацію відробленого аніоніту проводять 1М розчином лугу або кислоти. Так, наприклад, якщо аніоніт раніше поглинув SO_4^{2-} -іони, то регенерацію його лугом можна зобразити схемою



Регенерацію аніоніту кислотою – схемою



Промивання водою до pH 5–6 завершує регенерацію.

1.4.7 Основні напрями аналітичного і технологічного використання іонного обміну. Іонообмінна хроматографія

Іоніти набули широкого застосування внаслідок їх великої хімічної і механічної міцності, високої обмінної ємності, а також великого різноманіття властивостей і, насамперед, високої селективності.

Основні напрями аналітичного і технологічного використання іонного обміну такі:

1. Розділення іонів (класична іонообмінна хроматографія) – це одна з найбільш важливих галузей аналітичного застосування іонного обміну. Методика іонообмінного розділення полягає в поглинанні компонентів суміші іонітом і послідовному елююванні кожного компонента відповідним розчином. Так катіони багатьох металів можна розділити в їх хлоридно-кислих розчинах на аніонообмінній смолі в Cl^- -формі, оскільки більшість іонів металів утворюють у концентрованих хлоридно-кислих розчинах аніонні комплекси. Розчин зразка, що розділяють, у 10 М або 11 М розчині хлоридної кислоти вводять у колонку, яка заповнена аніонітом у Cl^- -формі. (Заздалегідь колонку промивають 10 М або 11 М розчином хлоридної кислоти.)

Іони металів, що утворюють хлоридні комплекси, залишаються у колонці, а інші іони елюються. Для розділення вибирають таку концентрацію хлоридної кислоти, при якій коефіцієнт розподілу D_c одного іона металу має низьке значення, а D_c інших іонів металів високі. Після повного елюювання одного іону металу концентрацію хлоридної кислоти змінюють. Наприклад, при пропусканні розчину, що містить іони Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} і Fe^{3+} крізь колонку, іони Ni^{2+} вільно проходять крізь неї і їх можна повністю відокремити, промиваючи колонку 9 М розчином хлоридної кислоти. Іони Fe^{2+} , Co^{2+} і Fe^{3+} послідовно елюються відповідно 7; 4,5 і 1 М розчинами хлоридної кислоти.

Іонообмінна хроматографія була застосована для розділення близьких за властивостями елементів із застосуванням комплексоутворюючих реагентів, наприклад, для розділення лантаноїдів з використанням як елюентів розчинів цитрату, ЕДТА та інших. Була запропонована і успішно здійснена на практиці технологічна схема промислової переробки руд лантаноїдів.

Відомі методики іонообмінного розділення ізотопів. Наприклад, ізотопи ^{14}N і ^{15}N можуть бути розділені на сульфокатіоніті у вигляді NH_4^+ , так як $^{14}\text{NH}_4^+$ сорбується гірше і тому елюється раніше, ніж $^{15}\text{NH}_4^+$.

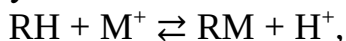
Іонообмінна хроматографія може бути застосована і для розділення органічних речовин. Так амінокислоти сорбуються аніонітами і можуть бути елюйовані розчином амоніаку. Наприклад, для вофатита порядок витискування амінокислот такий: аспарагінова кислота, серин, глутамінова кислота, гліцин, аланін, валін, лейцин. Таким чином, методом іонообмінної хроматографії можуть бути розділені різні амінокислоти, що важко здійснити іншими методами.

2. Концентрування цінних мікроелементів з природних і промислових вод.

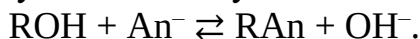
3. Концентрування для аналізування розбавлених розчинів.

4. Демінералізація води і знесолення.

Заснований на іонному обміні процес демінералізації води має велике практичне значення. Воду або сольовий розчин, який містить різноманітні іони, послідовно пропускають крізь шар катіоніту в H^+ -формі і аніоніту в OH^- -формі. У результаті обміну з катіоном в розчині з'являються H^+ -іони і він буде кислим:



а в результаті обміну з аніоном в розчині з'являються OH^- -іони:



Але H^+ - і OH^- -іони в розчині взаємодіють з утворенням води, зміщуючи рівновагу іонного обміну до повного видалення катіонів і аніонів з розчину. Таким чином отримують демінералізовану (деіонізовану) воду. Така вода використовується в лабораторіях замість бідистильованої. Питома електропровідність (капа) демінералізованої води набагато нижча ($\kappa = 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), ніж звичайної дистильованої води; вміст домішок знижується до $10^{-8} \%$. При повторній демінералізації питома електропровідність знижується до $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

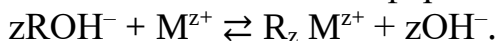
Методика отримання демінералізованої води детально викладена в лабораторній роботі 8.

5. Кількісне визначення вмісту солей у розчині.

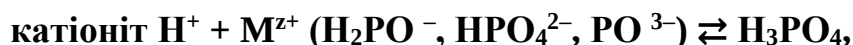
Більшість розчинних солей можна визначити, використовуючи катіонообмінну смолу в H^+ -формі. Рівняння реакції іонного обміну має вигляд $zRAn^-H^+ + M^{z+} \rightleftharpoons (RAn^-)_z M^{z+} + zH^+$.

Кислоту, що виділяється, титрують стандартним розчином лугу. Вміст солі у зразку розраховують за рівнянням матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.

В окремих випадках розчини солей можна аналізувати за допомогою аніонообмінної смоли в OH^- -формі:



Фосфати можна визначати у присутності інших аніонів, оскільки на кривій титрування фосфатної кислоти, що утворюється при іонному обміні за схемою



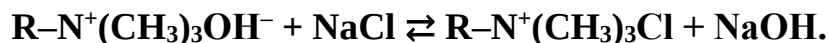
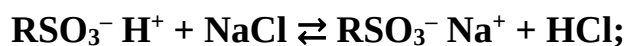
є дві точки еквівалентності. Хлорид-, сульфат- і нітрат- іони при іонному обміні утворюють кислоти HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . На початку титрують усі сильні кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) і фосфатну кислоту до $H_2PO_4^-$ (до першої точки еквівалентності) з індикатором метиловим оранжевим або метиловим червоним. Потім з індикатором фенолфталеїном титрують усі сильні кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) і фосфатну кислоту до HPO_4^{2-} (до другої точки

еквівалентності). Вміст фосфатної кислоти, а, відповідно, і фосфат-іонів розраховують за різницею об'ємів стандартного розчину натрій гідроксиду, що витрачені на титрування до другої і першої точок еквівалентності.

Фосфати у присутності інших аніонів після проведення іонного обміну можна визначати потенціометричним титруванням.

6. Отримання кислот, основ, солей.

Пропускаючи через катіоніт в H^+ -формі (або аніоніт в OH^- -формі) розчин нейтральної солі, наприклад $NaCl$, точно відомої концентрації, можна отримати розчин кислоти (або лугу) такої ж концентрації згідно з рівняннями:



Пропускаючи через катіоніт в M^+ -формі розчин кислоти, одержуємо розчин солі.

7. Видалення іонів, які заважають аналізу. Наприклад, іони феруму(III) і Калію заважають гравіметричному визначенню сульфат-іонів у вигляді $BaSO_4$, тому що співосаджуються з барій сульфатом. Щоб усунути їх вплив, розчин зразку, що аналізується, пропускають через колонку з катіонітом в H^+ -формі і іони, що заважають, обмінюють на іони H^+ . Після цього із розчину, що не містить заважаючих іонів, сульфат-іони осаджують у вигляді $BaSO_4$.

Таким же чином проводять відокремлення фосфат-іонів, які ускладнюють визначення катіонів III–VI аналітичних груп (кисотно-лужна класифікація катіонів). Розчин зразку пропускають крізь колонку, що містить аніоніт у Cl^- -формі, і, таким чином, заміщують фосфат-іони на хлорид-іони, які не утворюють малорозчинних сполук з більшістю катіонів III...VI груп.

8. Виділення рідкісних і розсіяних елементів. Наприклад, уран(VI), торій(IV), молібден(VI) і деякі інші елементи у розчинах сульфатної кислоти утворюють аніонні сульфатні комплекси, які міцно утримуються на аніонообмінній колонці, що використовують для промислового виділення цих елементів із рудних концентратів.

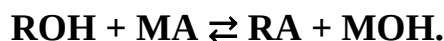
Іонна хроматографія. Сучасне формулювання терміну «іонна хроматографія» (2005) таке: «Іонна хроматографія включає в себе всі високоефективні рідинні хроматографічні (ВЕРХ) методи розділення іонів у колонках, об'єднані з безпосереднім детектуванням у проточному детекторі та кількісним опрацюванням отриманих аналітичних сигналів». Указане визначення характеризує іонну хроматографію *безвідносно до механізму розділення та методу детектування*.

Класичний варіант методу іонної хроматографії, розроблений у середині 1970-х років, є високоефективним варіантом колонкової *іонообмінної* хроматографії з кондуктометричним детектуванням розділених іонів.

Класичні іонообмінні полімерні сорбенти не підходили для використання у високоефективному варіанті, оскільки вони стискаються під дією

тиску, набрякають в розчинах і молекули речовин, що розділяються, повільно дифундують у пори сорбенту. Не існувало також універсального детектора для детектування неорганічних іонів. Тому в іонній хроматографії класичні іонообмінні смоли були замінені на сорбенти, в яких поверхня пористого скла або полімерної частинки покривалася шаром іонообмінника. Такі сорбенти мали в діаметрі 30...40 мкм. Використовують також пористий силікагель, покритий рідкими іонообмінниками. У таких сорбентах дифузійні процеси помітно прискорювалися в порівнянні з класичними іонообмінниками. Однак такі нові іонообмінні матеріали мають низьку обмінну ємність.

Для детектування неорганічних іонів використовується вимірювання електропровідності, яка змінюється пропорційно концентрації іонів. Оскільки як елюенти в іонній хроматографії використовують розчини сильних електролітів, для зниження їх фонові електропровідності після роздільної колонки встановлюють другу колонку, котра пригнічує електропровідність (компенсаційна колонка), заповнену іонообмінником з високою ємністю, де елюент перетворюється на воду або розчин, що має дуже низьку електропровідність, а іони, що розділяються, – на сильні електроліти. Такий варіант отримав назву *двоколонкової іонної хроматографії*. Так, під час розділення аніонів, наприклад, хлорид- та нітрат-іонів, на аніонообмінній колонці відбувається аніонний обмін:



Аніони, що розділяються, елюються з колонки аніонами, що містяться в рухомій фазі. Найбільш поширеними елюентами є 0,001 М розчини натрій гідроксиду або суміші натрій карбонату і гідрокарбонату.

Іонний хроматограф (рис. 1.28) крім звичайних вузлів – резервуарів для елюента (Eluent 1, Eluent 2), насоса (Pump), роздільної колонки (Separator column), кондуктометричного детектора (Detector) і самописця, забезпечений пригнічуючою (компенсаційною) колонкою (Suppressor). Усі з'єднувальні трубки, колонки, крани виготовлені з хімічно інертних матеріалів, що дозволяє працювати з сильноокислотними і сильноосновними елюентами.

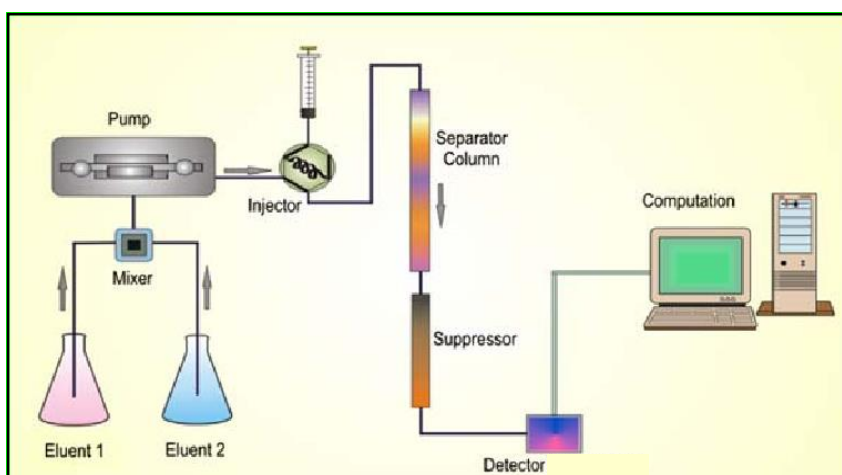
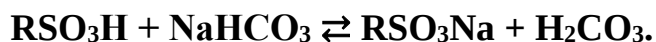
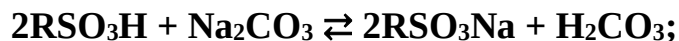


Рисунок 1.28 – Схема іонного хроматографа

Роль пригнічувальної колонки виконує катіонообмінник у кислотній формі (RSO_3H). Елюент і катіони зразка в пригнічувальній колонці обмінюються з катіонообмінником, а аніони детектуються у вигляді сильних кислот HA :



Таке переведення іонів рухомої фази в слабкодисоціюючу карбонову кислоту пригнічує електропровідність елюента, водночас як аніони, що визначаються, в пригнічувальній колонці не піддаються перетворенню і їх електропровідність може бути детектована з високою чутливістю.

Для визначення катіонів у роздільних аналітичних колонках використовують катіонообмінники. Як рухому фазу використовують хлоридну кислоту, а пригнічувальна колонка повинна містити аніонообмінник в OH^- -формі.

Недоліком пригнічувальної колонки є те, що її необхідно регенерувати кожні 10 годин, оскільки її ємність обмежена.

Під час використання елюентів з низькою електричною провідністю кондуктометричний детектор приєднують безпосередньо до роздільної колонки. Такий варіант іонної хроматографії називають одноколонковою хроматографією. Роль елюентів виконують ароматичні кислоти (бензойна, саліцилова, ізофталева) або їхні солі, рН елюентів змінюється від 3 до 8. Фоновий сигнал може бути скомпенсованим за допомогою електронної схеми.

Сигнал кондуктометричного детектора лінійно залежить від концентрації іонів у широкому діапазоні – від $0,01 \text{ мкг/см}^3$ до 100 мг/см^3 . Межа виявлення 10^{-3} мкг/см^3 . Використовують і інші детектори, наприклад, спектрофотометричний, люмінесцентний, полярографічний – у цьому і є перевага іонної хроматографії. В одноколонковому варіанті можуть бути проаналізованими і органічні аніони, такі, як амінокислоти. Але межі виявлення іонів в одноколонковому варіанті вищі, ніж в двоколонковому, а лінійність графіка знаходиться у більш вузькому інтервалі.

2 ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ

Одними з найпоширеніших і вагомих за отриманими результатами є **спектроскопічні методи аналізування**. Їх застосування найрізноманітніше: ідентифікація речовин, структурно-аналітичні дослідження, вивчення механізмів і кінетики хімічних реакцій тощо. Це, насамперед, обумовлено тим, що при простоті виконання, доступності та відносно невисокій вартості обладнання методи характеризуються достатньо високою чутливістю, вибірковістю та універсальністю.

Кожний з цих методів має особливості, але всі вони базуються на певних законах фізики. Для цих методів характерно те, що вони певним чином взаємопов'язані, здатні доповнювати один одного за отриманою інформацією, але разом із тим їм притаманна і самостійність. Використання конкретного методу залежить від мети дослідження і поставлених завдань.

Методи молекулярної, як і атомної, спектроскопії поділяються на абсорбційні і емісійні. В основі обох методів лежить здатність речовини взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням.

Загальна картина взаємодії електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з речовиною подана на рисунку 2.1, а основні методи молекулярної спектроскопії, в основу яких покладено різні види взаємодії світла з речовиною, наведені в таблиці 2.1.

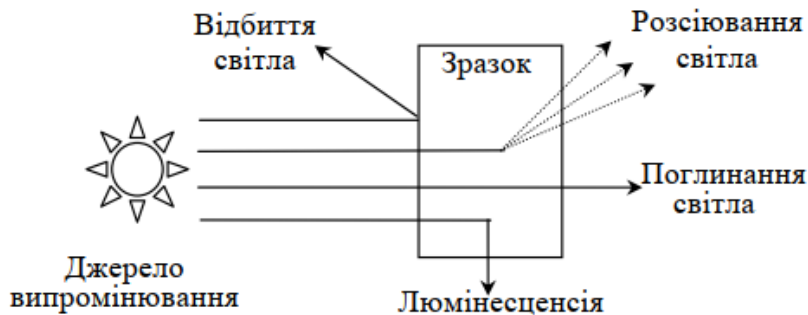


Рисунок 2.1 – Взаємодія ЕМВ з речовиною та методи, в основу яких покладено дані процеси

Таблиця 2.1 – Методи молекулярної спектроскопії та процеси, що лежать в основі їх застосування

Явище	Метод
Відбиття світла	Спектроскопія дифузного відбиття
Розсіювання світла	Нефелометрія
Поглинання світла	Спектрофотометрія
Вторинне випромінювання (Люмінесценція)	Люмінесцентна спектроскопія

Характер взаємодії між речовиною та електромагнітним випромінюванням залежить від природи речовини, що її (електромагнітну хвилю) поглинає.

Електромагнітна хвиля має двоїсту природу та може бути подана як змінне електричне поле, пов'язане з магнітним полем. З точки зору хвильової природи електромагнітну хвилю характеризують такі параметри.

Довжина хвилі, λ – відстань, що проходить хвиля за час одного повного коливання. Розмірність λ у системі СІ – м або нм (1×10^{-9} м).

Частота, ν – кількість разів за секунду, коли магнітне поле досягає максимального значення. Одиниці вимірювання ν – Гц, $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$.

Хвильове число, $\bar{\nu}$, см^{-1} – величина, обернена до довжини хвилі:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda.$$

Зв'язок між частотою та довжиною хвилі відображає закон дисперсії:

$$\lambda = c / \nu,$$

де c – швидкість світла в даному середовищі ($c = 2,9979 \times 10^8$ м/с у вакуумі).

За квантовою теорією світло випромінюється та поглинається не безперервно, а квантами – певними неподільними порціями електромагнітної енергії. Зв'язок між хвильовою та квантовою природою світла відображає рівняння Планка

$$\Delta E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} = h c \bar{\nu},$$

де ΔE – зміна енергії елементарної системи внаслідок поглинання чи випромінювання нею кванта з енергією $h \nu$ (стала Планка $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Дж•с).

2.1 Молекулярна абсорбційна спектроскопія

Сучасна спектрофотометрія – інструментальний метод аналізу, в основу якого покладено вимірювання поглинання електромагнітного випромінювання речовинами. Тому її відносять до групи абсорбційних спектроскопічних методів аналізу.

Залежно від довжини хвилі поглинутого ЕМВ методи спектрофотометрії поділяються на окремі групи. В основі УФ–спектрофотометрії – поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра (200...380 нм), в основі видимої (Вид–) спектрофотометрії – поглинання ЕМВ видимої ділянки спектра (380...780 нм), в основі, так званої ІЧ-спектроскопії, – поглинання

ЕМВ ближньої інфрачервоної ділянки спектра (780...900 нм). Методи УФ-спектрофотометрії використовують для якісного органічного аналізу, Вид-спектрофотометрію та ІЧ-спектроскопію широко застосовують у якісному та кількісному неорганічному аналізі.

2.1.1 Основи методу

Поглинання світла відбувається внаслідок перетворення світлової енергії на внутрішню енергію речовини і супроводжується зміною енергетичного стану молекули. Молекули мають обмежену кількість дискретних рівнів енергії, нижчий з яких відповідає основному стану S_0 з енергією E_0 (рис. 2.2).

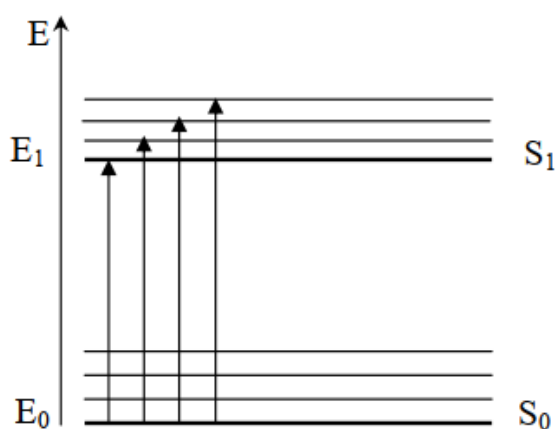


Рисунок 2.2 – Енергетичні переходи в молекулі внаслідок збудження

При опроміненні речовини частина світлового потоку поглинається. Поглинута енергія передається молекулам і переводить їх у збуджений стан, тобто сприяє переходу на вищі енергетичні рівні $S_1, S_2, S_3 \dots$ з енергіями $E_1, E_2, E_3 \dots$. Оскільки для кожної окремої молекули відстань між основним та збудженим енергетичними станами є певною величиною (яку можна обчислити, використовуючи рівняння Планка), то проходження ЕМВ крізь прозоре тверде тіло, рідину чи газ супроводжується вибіркоvim поглинанням квантів певної енергії, тобто з певною довжиною хвилі (λ , нм).

Світлопоглинання речовини характеризується **спектром** – залежністю світлопоглинання від енергетичної характеристики електромагнітної хвилі.

Речовини у розчині мають безперервний спектр поглинання, який прийнято зображати у формі графічної залежності світлопоглинання (у функції оптичної густини A , відн. од. чи молярного коефіцієнта поглинання ϵ , моль $\cdot$ см $^{-1}$ ·л $^{-1}$) від енергетичної характеристики хвилі (у довжинах хвиль λ , нм або хвильових числах $\bar{\nu}$, см $^{-1}$). В аналітичній хімії спектри поглинання речовин прийнято зображати у координатах λ , нм (абсциса) – A , відн. од. (ордината).

Використання як характеристики смуги поглинання її ширини є незручним та мало інформативним, оскільки функція $A = f(\lambda, \text{нм})$ має характер Гаусового розподілу і дуже повільно наближається до «0». Тому для кількісної характеристики смуги в спектрі поглинання використовують її напівширину a (ширину смуги поглинання, виміряну на половині її висоти, рис. 2.3). Напівширину смуги поглинання розраховують за формулою

$$a = |\lambda''_{1/2} - \lambda'_{1/2}|,$$

де $\lambda''_{1/2}$ та $\lambda'_{1/2}$ – довжини хвиль по обидва боки від максимуму поглинання (λ_{max}), при яких оптична густина досягає половини від максимально можливого значення ($1/2A_{\text{max}}$).

Для не складних молекул, що містять один центр поглинання, значення a лежить в межах від 50 до 100 нм. Складні молекули зазвичай мають декілька смуг поглинання, які можуть суттєво накладатися одна на одну (рис. 2.4). У спектрофотометрії зазвичай використовують речовини, що мають інтенсивне забарвлення і характеризуються широкими та інтенсивними смугами в спектрі поглинання. Розчин порівняння – розчин, що містить усі компоненти, окрім Ca^{2+} . С, 10^{-5} моль/л: 20 (арсеназо-III), 3,0 (1) та 5,0 (2) (Ca^{2+}), pH 5,0.

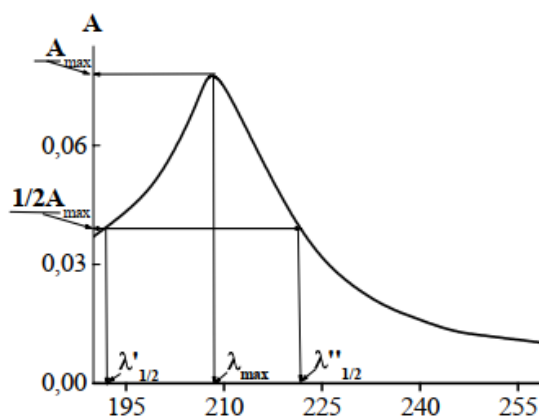


Рисунок 2.3 – Спектр поглинання водного розчину SnCl_4 . pH 2,0, С, моль/л: 1,0 (NaCl), $2,0 \cdot 10^{-5}$ (Sn(IV))

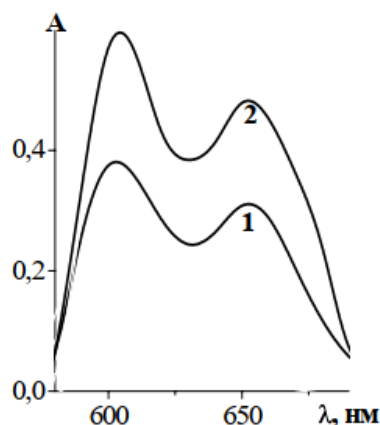


Рисунок 2.4 – Спектри поглинання комплексів Ca^{2+} з арсеназо-III

Найбільший аналітичний відгук отримують, опромінюючи речовину ЕМВ з довжиною хвилі, що дорівнює λ_{max} . З метою виділення вузького діапазону довжин хвиль у спектрофотометрії використовують спеціальні пристрої – монохроматори, зокрема призми та дифракційні ґратки.

Відомо, що при проходженні крізь призму видиме (біле) світло внаслідок дисперсії розкладається на «складові» – 7 спектральних кольорів. Їх об'єднують у 3 спектральні ділянки: червоно-оранжеву, жовто-зелену та синьо-фіолетову (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 – Дисперсія білого світла при проходженні крізь призму

Причиною такого явища є різниця у показниках заломлення у склі для світлових променів з різними енергетичними характеристиками. Чим менша довжина хвилі, тим більший показник заломлення n для неї характерний. Так, для фіолетового світла (380 нм) $n_{\text{ф}} = 1,534$, а для червоного (700 нм) – $n_{\text{ч}} = 1,514$. І хоч ця різниця є дуже незначною (лише у сотих), вона надає змоги розділення світлових променів з різними енергетичними характеристиками. Унаслідок явища дисперсії можна спостерігати безперервний спектр кольорів (рис. 2.6).

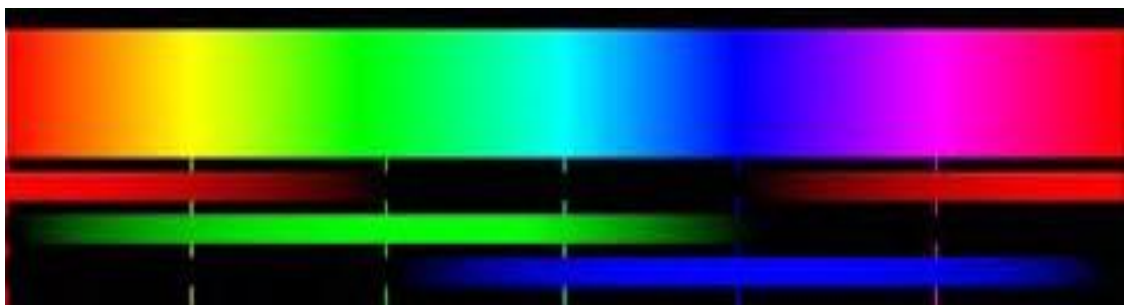


Рисунок 2.6 – Спектр кольорів та чутливість зорових рецепторів людини до окремих ділянок спектру (кольорові смужки внизу)

Примітка. Праворуч додана неспектральна пурпурна ділянка; яскравість на червоному, зеленому та синьому прямокутниках під спектром показує відносну інтенсивність відчуття на кожному з трьох незалежних типів рецепторів людського зору.

Безперервний спектр кольорів можна отримати також розкладанням білого світла на дифракційній ґратці або спостерігати під час природного явища веселки, яке спричинене дисперсією світлового потоку на мілких краплинках атмосферної вологи. Світлові промені кожного окремого кольору характеризуються певною енергією (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Кольори та енергетичні характеристики ЕМВ видимого діапазону

Спектральний колір, колір поглинутого ЕМВ	Діапазон довжин хвиль, нм	Колір, що спостерігається
УФ-діапазон		
Фіолетовий	380...420	Зелено-жовтий
Синій	420...440	Жовтий
Блакитний	440...470	Оранжевий
Блакитно-зелений	470...500	Червоний
Зелений	500...520	Пурпурний
Жовто-зелений	520...550	Фіолетовий
Жовтий	550...580	Синій
Оранжевий	580...620	Блакитний
Червоний	620...680	Блакитно-зелений
Пурпурний	680...780	Зелений
ІЧ-діапазон		

Людське око є дуже чутливим інструментом, що відмінно реагує на зміну відтінку кольору і тому успішно використовується в, так званих, візуальних методах спектрофотометрії. Зорові рецептори, розташовані на сітківці ока людини, поділяють на три типи залежно від чутливості до певного спектрального діапазону. Максимуми чутливості рецепторів припадають на 420, 534 та 564 нм, що відповідає синьому, зеленому та червоному кольорам (рис. 2.6). Ці кольори прийнято вважати базовими чи «основними». Усі інші кольори сприймаються як суміш основних кольорів у певній пропорції. При сумісній дії потоку фотонів однакової інтенсивності усіх довжин хвиль видимого діапазону спектра на зоровий апарат людини, в неї виникає відчуття білого кольору. Відчуття білого кольору викликає також оптичне змішування деяких пар кольорів. Такі пари кольорів називають комплементарними, або додатковими. Додатковими кольорами є, наприклад, зелений та пурпурний, жовтий та синій, блакитний та червоний.

Людина сприймає речовини чи тіла забарвленими через їх вибірккову взаємодію з світлом видимого діапазону (400...750 нм). Розчин чи предмет здаються забарвленими, якщо вони по-різному поглинають світло різних ділянок видимої спектрального діапазону.

Для наочності сприйняття зручно уявити біле світло у формі трьох складових – основних спектральних діапазонів (синього, зеленого та червоного), як зображено на рисунку 2.7. Забарвлене у чорний колір непрозоре тіло суттєво поглинає усі три складові білого світла (рис. 2.7, а). Тіло має білий колір, якщо хвилі всіх трьох спектральних діапазонів відбиваються від поверхні (рис. 2.7, б).

Зовсім безбарвним видається прозоре тіло, яке не поглинає жодної з трьох складових білого світла (рис. 2.7, в). Кольорове тіло вибірково поглинає одну або кілька складових білого світла. Інші складові відбиваються

від непрозорого тіла (рис. 2.7, г, д), або проходять крізь прозоре тіло (рис. 2.7, е, ж). Унаслідок такого вибіркового поглинання ЕМВ тіло видається забарвленим у колір тієї складової, або кількох складових, що ним не поглинаються. Якщо від поверхні непрозорого тіла відбивається лише синя складова (зелена та червона ним поглинаються), воно видається забарвленим у синій колір (рис. 2.7, г). Від забарвленого у червоний колір тіла (рис. 2.7, д) відбивається лише червона складова (синя та зелена ним поглинаються).

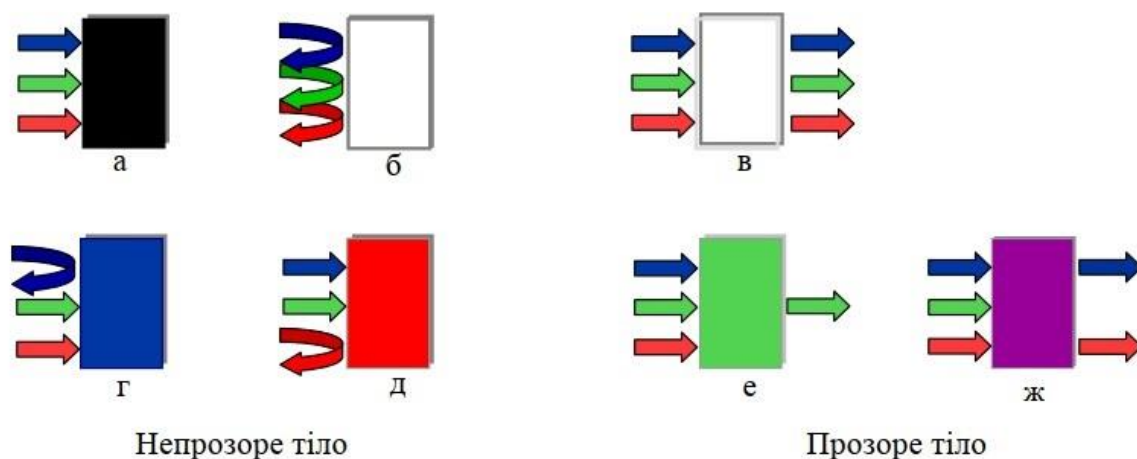


Рисунок 2.7 – Забарвлення тіл внаслідок взаємодії з білим світлом

Тіло може вибірково поглинати лише вузький діапазон хвиль, що відповідає окремому спектральному кольору. У такому разі воно видається забарвленим у колір, додатковий до того, що поглинається (див. табл. 2.1). Так, наприклад, забарвлене у фіолетовий колір тіло вибірково поглинає хвилі жовто-зеленого діапазону, забарвлене у зелений колір – пурпурного тощо.

Зміну забарвлення від жовтого через червоне до синього називають поглибленням кольору, а навпаки (від синього до жовтого) – підвищенням кольору.

2.1.2 Закони світлопоглинання

У спектрофотометрії для кількісного визначення компоненту його спочатку переводять у забарвлену сполуку, розчинну у воді або органічному розчиннику. Розчин у кюветі (рис. 2.8) розміщують на шляху ЕМВ та вимірюють ослаблення інтенсивності світлового потоку при проходженні крізь кювету.

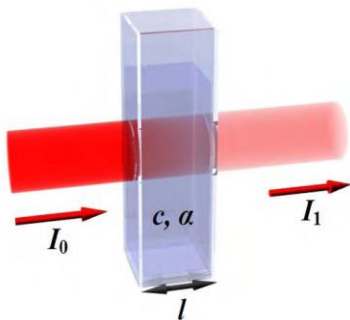


Рисунок 2.8 – Світловий потік інтенсивністю I_0 проходить крізь розчин у кюветі товщиною l

З монохроматичного світлового (з певною λ , нм) потоку інтенсивністю I_0 , що потрапляє на кювету з розчином, частина світла (I_a) поглинається, інша частина (I_1) проходить крізь зразок, а ще одна частина (I_r) відбивається стінками кювети та розсіюється:

$$I_0 = I_a + I_r + I_1.$$

Спектрофотометричні вимірювання завжди проводять відносно розчину порівняння у аналогічній кюветі. У такому випадку долі відбитого та розсіяного світла I_r будуть для обох кювет однаковими, і тому ними можна знехтувати.

Частка світла, що поглинається, залежить від товщини поглинаючого шару та концентрації часток у розчині. Залежність світлопоглинання від товщини поглинаючого шару та концентрації поглинаючих часток називають основним законом світлопоглинання, який відомий також як закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = K \cdot l \cdot C,$$

де $A = \lg(I_0 / I_1)$, тобто оптична густина розчину,

$K = \text{const}$,

l – товщина поглинаючого шару, см.

Найпоширенішим способом вираження концентрації речовини у аналітичній практиці є молярна концентрація (C , моль/л). У такому випадку K називають молярним коефіцієнтом поглинання речовини і позначають ϵ , а вираз основного закону світлопоглинання записують так:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l C.$$

Видно, що молярний коефіцієнт поглинання (ϵ) чисельно дорівнює оптичній густині розчину речовини з концентрацією 1,0 моль/л, виміряній в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см:

$$\varepsilon = \frac{A}{lC}.$$

Розмірність молярного коефіцієнта поглинання ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) є однозначною і тому не вказується в довідниках. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує речовину, тому його значення залежить від природи речовини. Крім цього, величина ε залежить ще від довжини хвилі, температури розчину та природи розчинника, і не залежить від інтенсивності світлового потоку. Значення молярного коефіцієнта поглинання речовин, які застосовують у спектрофотометричному аналізі, лежать в межах від $n \cdot 10^2$ (для забарвлених комплексів металів з неорганічними лігандами) до $n \cdot 10^4$ (для органічних сполук та комплексів металів з лігандами органічної природи).

Як аналітичний відгук у спектрофотометрії зручно використовувати саме оптичну густину розчину, оскільки величина A , відн. од. залежить від концентрації оптично-активної речовини прямо пропорційно.

Окрім оптичної густини розчину, як аналітичний відгук можуть бути використані інші величини, зокрема пропускання T – співвідношення між початковою інтенсивністю світлового потоку (I_0) та інтенсивністю потоку, що пройшов крізь зразок (I_1):

$$T = \frac{I_1}{I_0}.$$

Пропускання T виражають у відносних одиницях або відсотках. Значення T лежить у діапазоні від 0 до 1 або від 0 % (світловий потік повністю поглинається зразком) до 100 % (практично не поглинається).

Зв'язок між оптичною густини розчину (A , відн. од.) та пропусканням (T , відн. од. або %) описується рівнянням

$$A = -\lg T,$$

$$T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon l C}.$$

Основний закон світлопоглинання є універсальним, оскільки був виведений без врахування природи поглинаючого середовища та характеру поглинутого випромінювання. Саме тому він використовується не тільки у спектрофотометрії, а й у інших абсорбційних спектроскопічних методах (атомній абсорбційній спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, рентгенівських методах).

Відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера. Лінійна залежність $A = f(C)$ при $l = \text{const}$ (рис. 2.9) може бути викривлена дією різних факторів, зокрема фізичних, інструментальних чи хімічних. Відхилення від основного закону світлопоглинання можна поділити на три групи залежно від причин, що їх обумовлюють: **істинні, інструментальні та хімічні.**

Істинні відхилення викликані дійсними обмеженнями основного закону світлопоглинання, обумовленими тим, що закон виведено для дуже розбавлених розчинів, у яких взаємний вплив центрів поглинання є незначним. При збільшенні концентрації центрів світлопоглинання у розчині ($C \geq 0,01$ моль/л) середня відстань між ними зменшується на стільки, що вони починають впливати на розподіл зарядів на сусідніх частках, що може стати причиною зміни здатності поглинати ЕМВ певної довжини хвилі. Крім того, при високих концентраціях забарвленої речовини змінюється коефіцієнт заломлення світла у розчині. Значна зміна n може зумовити від'ємні відхилення від основного закону світлопоглинання (рис. 2.9, крива 2).

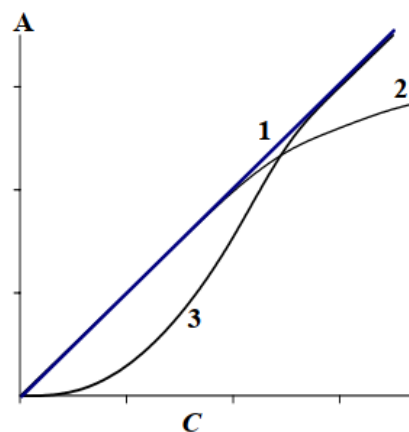


Рисунок 2.9 – Лінійна залежність $A = f(C)$ (1) та від'ємні відхилення від неї, обумовлені істинними (2), інструментальними (2) та хімічними (3) причинами

Інструментальні причини відхилень пов'язані зі способом вимірювання оптичної густини розчину. Вони можуть бути спричинені немонохроматичністю джерела випромінювання або впливом розсіяного випромінювання.

Основний закон світлопоглинання виведений для монохроматичного світлового потоку. Однак на практиці на кювету з розчином зазвичай потрапляє немонохроматичне випромінювання. Зі збільшенням концентрації речовини в розчині сумарний молярний коефіцієнт поглинання поступово зменшується, що обумовлює від'ємні відхилення (див. рис. 2.9, крива 2).

Ступінь монохроматичності джерела залежить від ширини смуги випромінювання. Показано, що для більшості практичних задач (окрім вимірювання світлопоглинання дуже концентрованих розчинів) можна вважати джерело монохроматичним, якщо справджується умова Уолша:

$$w_{\text{джерела}} \leq 0,5 a ,$$

де $w_{\text{джерела}}$ – напівширина смуги випромінювання джерела,
 a – напівширина смуги поглинання.

Відхилення залежності $A=f(C)$ від прямолінійної можуть бути спричинені іншою інструментальною причиною – **впливом розсіяного світла**. Розсіяне світло є стороннім випромінюванням, що виникає в оптичній системі приладу внаслідок відбиття та розсіювання світла на поверхні лінз, дзеркал та інших оптичних деталей. Розсіяне світло включає в себе практично весь діапазон випромінюваних джерелом довжин хвиль i , накладаючись на випромінювання, що виходить з монохроматора, також потрапляє на зразок, спричиняючи від'ємні відхилення (див. рис. 2.9, крива 2). Частка

розсіяного світла збільшується зі збільшенням ширини щілини монохроматора. Найбільш значним є вплив розсіяного світла в УФ-ділянці, де чутливість детектора зазвичай є значно меншою.

Хімічні причини відхилень пов'язані з хімічними реакціями, що супроводжують зміну концентрації речовин у розчині.

Відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера спостерігаються в системах, для яких характерне явище полімеризації. Так, наприклад, у розчинах органічних барвників при їх концентрації $\geq 10^{-4}$ моль/л зазвичай існують у рівновазі мономерна та димерна форми реагенту. Так, наприклад, для родаміну 6Ж максимум у спектрі поглинання димерної форми зсунутий гіпсохромно на 25 нм відносно максимуму мономерної форми (рис. 2.10). Зі збільшенням вмісту барвника у розчині мольна частка димерної форми зростає, а мономерної – зменшується. Тому при фотометруванні розчину при довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання димеру (λ_1) та мономеру (λ_2), отримаємо відповідно додатне та від'ємне відхилення.

Від'ємні відхилення від основного закону світлопоглинання можуть бути спричинені руйнуванням забарвлених комплексних сполук невисокої стійкості при розбавленні розчину внаслідок збільшення ступеня дисоціації комплексів. У такому випадку відхилення спотворюють найбільш важливу для аналітичної практики початкову ділянку залежності (рис. 2.9, крива 3). Відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера будуть незначними лише у випадку застосування у практиці аналізування комплексних форм з $K > 10^5 \dots 10^6$. Введення великого надлишку реагенту сприяє зміщенню рівноваги аналітичної реакції в бік утворення комплексу, прискорює встановлення рівноваги в системах зі ступінчастим комплексоутворенням і, як наслідок, дозволяє уникнути спотворення лінійної градувальної залежності.

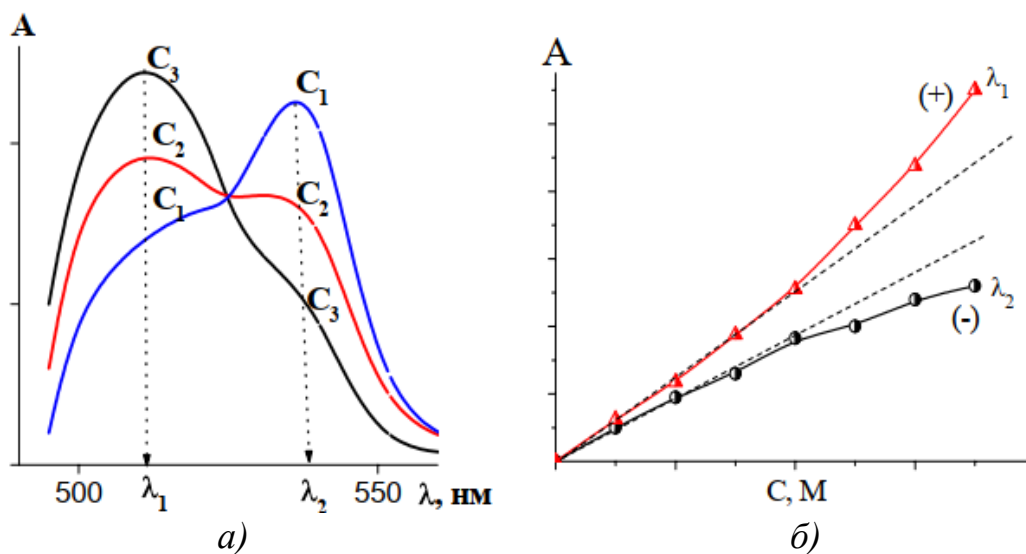


Рисунок 2.10 – Спектри поглинання розчинів родаміну 6Ж у суміші пропіловий спирт - CCl_4 (а) та градувальні залежності (б) при різних λ .
 $C_3 > C_2 > C_1$, $\lambda_1 = 510$ нм, $\lambda_2 = 535$ нм

Закон адитивності оптичних густин. Якщо в розчині присутні водночас кілька речовин, що поглинають світло, і вони не взаємодіють між собою, або існують в стані рівноваги, оптична густина розчину, виміряна при певній довжині хвилі, дорівнює сумі парціальних оптичних густин (вкладів) кожної з цих речовин:

$$A^\lambda = \varepsilon_1^\lambda \ell C_1 + \varepsilon_2^\lambda \ell C_2 + \dots = \ell \sum \varepsilon_i^\lambda C_i,$$

де ε_i^λ та C_i – молярний коефіцієнт поглинання та концентрація i -ої речовини відповідно.

На рисунку 2.11 наведено ілюстрацію до закону адитивності оптичних густин. Спектр розчину, що містить одночасно компоненти А та В з концентраціями C_A та C_B відповідно, можна реєструвати приладом або отримати розрахунковим шляхом. Для цього слід застосувати закон адитивності до спектрів розчинів окремих компонентів у тому ж розчиннику. Зі спектрів розчинів речовин А з C_A (рис. 2.11, крива 1) та В з C_B (рис. 2.11, крива 2) визначають для кожної окремої довжини хвилі (λ , нм) значення парціальних оптичних густин речовин А (A_A^λ) та В (A_B^λ). Отримані значення сумують за формулою $A_{A+B}^\lambda = A_A^\lambda + A_B^\lambda$.

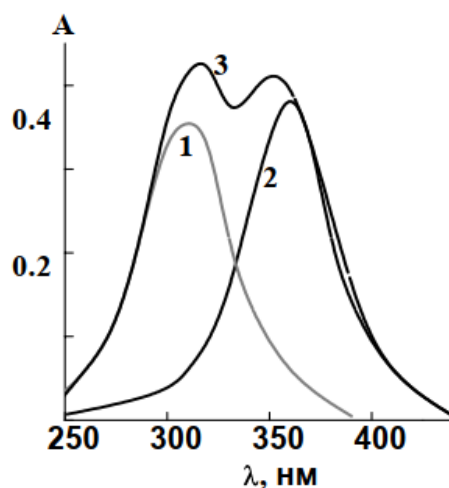


Рисунок 2.11 – Спектри поглинання розчинів речовин А (1), В (2) та їх суміші (3)
 $C(A)_1 = C(A)_3$, $C(B)_2 = C(B)_3$

Графік отриманої залежності $A_{A+B}^\lambda = f(\lambda, \text{нм})$ ідентичний спектру поглинання розчину суміші речовин, отриманому із застосуванням приладу (рис. 2.11, крива 3). Закон адитивності покладено в основу спектрофотометричних досліджень багатокомпонентних систем.

2.1.3 Спектрофотометричні прилади

Інструментальні методи передбачають використання для вимірювання світлопоглинання зразків фотоелектричних приладів, а саме фотоелектроколориметрів (ФЕК), фотометрів (ФМ) та спектрофотометрів (СФ). У такому випадку можна проводити вимірювання, як у видимій, так і в УФ- та ІЧ-ділянках спектра, а також автоматизувати методику.

Блок-схема приладу, що використовують для вимірювання світлопоглинання, включає шість основних елементів (рис. 2.12).

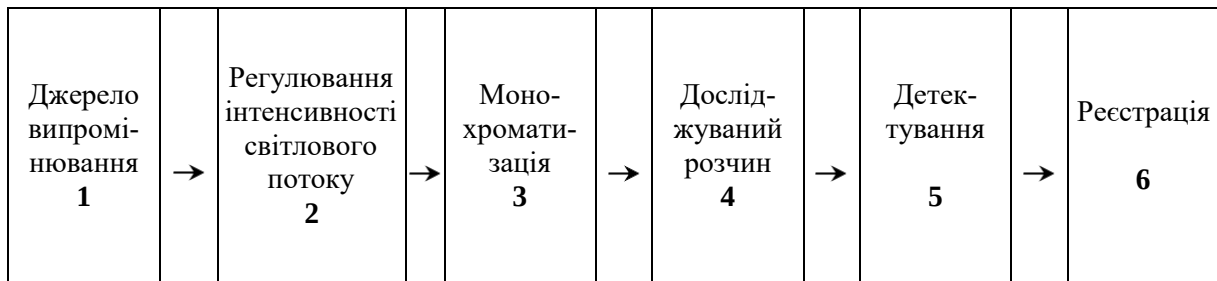


Рисунок 2.12 – Блок-схема фотоелектричного приладу

Основними параметрами, що визначають якість фотоелектричного приладу, є інтенсивність джерела випромінювання, ефективність монохроматизації світла та чутливість детектора.

Джерела випромінювання (рис. 2.12, блок 1) повинні давати безперервний спектр в якомога ширшій спектральній ділянці. У більшості випадків спектрофотометри обладнані двома окремими джерелами випромінювання – для УФ- та видимої ділянки спектра. Для випромінювання ЕМВ УФ-ділянки зазвичай використовують дейтерієві чи ксенонову лампи, які випромінюють світло у діапазоні довжин хвиль 180...400 та 190...750 відповідно. Джерелами випромінювання ЕМВ видимого діапазону є вольфрамові та галогенні лампи. Вольфрамові лампи дають безперервний спектр видимого діапазону, однак з метою вирівнювання його за енергією компенсують так званий тіньовий струм («0» на приладі). Перевагами галогенних ламп є більш широкий спектральний діапазон, вища інтенсивність випромінювання та довший термін експлуатації. У сучасних спектрофотометрах переключення джерел випромінювання при переході від УФ- до видимої ділянки здійснюється автоматично. Перспективним джерелом монохроматичного випромінювання високої інтенсивності є лазер.

З метою регулювання інтенсивності світлового потоку на його шляху ставлять діафрагму, регульовану щілину або сірий фільтр (рис. 2.12, блок 2).

Блок монохроматизації світлового потоку (рис. 2.12, блок 3) спектрофотометра (СФ) та фотоелектроколориметра (ФЕК) принципово різняться. У найпростіших фотоелектричних приладах ФЕК виділення певної ділянки спектра здійснюють з використанням кольорових світлофільтрів, які дозволяють виділяти потік випромінювання в межах досить вузького спектрального діапазону. Світлофільтри характеризуються певним спектром світлопропускання. Кількісною характеристикою якості світлофільтра є напівширина смуги пропускання (визначається за аналогією до напівширини смуги поглинання, див. рис. 2.3). Для хорошого світлофільтра вона не перевищує 20...30 нм. Підбирають світлофільтр так, щоб максимум його пропускання був близький до максимуму світлопоглинання розчину. На рисунку 2.13 серед інших фотоелектричних приладів наведено, як приклад, фотоколориметр КФК-2МП, що має набір кольорових світлофільтрів.



а) б) в) г)
 а – фотоколориметр КФК-2МП; б – фотометр КФК-3-01;
 в – спектрофотометр ЮНІКО-2100 (однопроменевий);
 г – спектрофотометр UV-1800, Шімадзу (двопроменевий)
 Рисунок 2.13 — Фотоелектричні прилади для вимірювання
 світлопоглинання

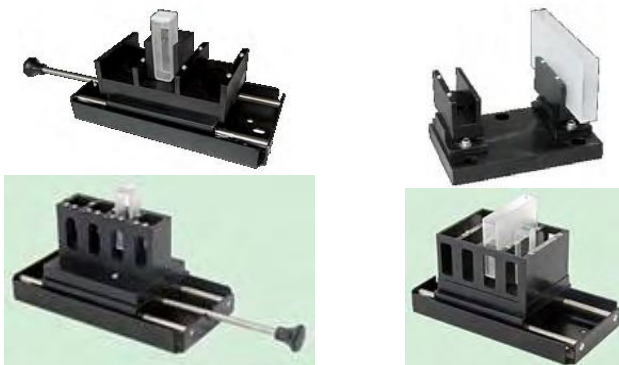
Більш сучасні прилади фотометри та спектрофотометри (рис. 2.13) мають блоки монохроматизації, обладнані монохроматорами. Монохроматор є одним з найважливіших елементів спектрофотометра. Він призначений для розкладання ЕМВ, що випромінює джерело, у спектр та виділення з нього променів монохроматичного випромінювання з певною довжиною хвилі (0,1...2,0 нм). Монохроматор складається з системи щілин, диспергуючого елемента (дифракційна ґратка або призма), а також лінз та ввігнутих дзеркал для фокусування монохроматичного випромінювання. У сучасних спектрофотометрах як диспергуючий елемент в основному використовують дифракційні ґратки, оскільки для них дисперсія світлових променів не залежить від довжини хвилі. Для УФ- та видимої ділянки використовують ґратки з 1 800...2 400 та 600...1 200 штрихів на мм.

Розчин аналіту поміщають на шляху світлового потоку в кюветах (рис. 2.12, блок 4) точно відомої товщини (рис. 2.14). Для вимірювань в УФ-діапазоні використовують кварцові кювети, для вимірювань у видимій ділянці спектра придатні також скляні та пластикові кювети. До стандартного набору скляних кювет до приладу входять по парі кювет з довжиною l : 0,50; 1,0; 2,0; 3,0 та 5,0 см. Випускають також кювети з l від 5 мкм до 10 см, та мікрокювети для аналізування невеликих об'ємів розчину (до 100 мкл). Кювети виготовляють з хімічно стійкого матеріалу. Кювети в приладі встановлюють у спеціальні тримачі (рис. 2.15), що знаходяться в середині вимірювальної камери та забезпечують точне та добре відтворене положення зразка на шляху світлового потоку.

Частина світлового потоку, яка не поглинулась при проходженні крізь зразок, потрапляє на детектор (рис. 2.12, блок 5), де відбувається перетворення енергії електромагнітного випромінювання на електричну. Як детектори в різних типах приладів використовують фотоелементи, фотопомножувачі, фоторезистори та фотодіоди.



Рисунок 2.14 – Кювети
для спектрофотометричних
вимірювань



а)
б)
а – однопроменевого;
б – двопробевого

Рисунок 2.15 – Кюветотримачі
з кюветами для фотоелектричного
приладу

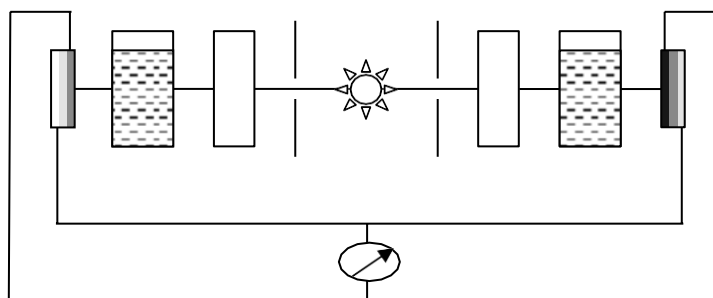
Фотоелемент перетворює світлову енергію на електричну. Фотони потрапляють на поверхню фоточутливого катода та вибивають з нього електрони. Ці електрони прискорюються у електричному полі між катодом та анодом, і в зовнішньому ланцюзі виникає струм. Спектральна чутливість фотокатода залежить від матеріалу, з якого він виготовлений. Як правило, фотокатод складається з трьох шарів: провідник (Ag), напівпровідник (біметалічний чи оксидний шар) та тонкий поглинаючий шар (лужний метал, найчастіше Cs). Фотокатод зі складом шарів Ag / сплав Cs-Sb / Cs («синій» фотокатод) чутливий до хвиль з $\lambda \leq 650$ нм. Для вимірювань у більш довгохвильовій ділянці спектра варто використовувати інший фотокатод Ag / Cs-O-Cs / Cs («червоний»). У більш старих приладах використовували селеновий (до 600 нм) та церієвий (700...800 нм) фотоелементи.

У сучасних дуже чутливих приладах як детектор використовують фото помножувач. Він складається з ряду додаткових діодів, на яких множаться вибиті з катода електрони. У результаті досягається багатократне збільшення сили струму (до 10^8 разів).

Далі електричний сигнал потрапляє на датчик (рис. 2.12, блок 6), яким може слугувати гальванометр, цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) або самописець (зручний для реєстрації спектра). Сучасні спектрофотометри мають вихід на комп'ютер та укомплектовані програмним забезпеченням, що значно спрощує та полегшує обробку даних.

Послаблення інтенсивності світлового потоку, що пройшов крізь досліджуваний розчин, порівнюють з інтенсивністю такого ж потоку, що пройшов крізь «розчин порівняння». В однопроменевих приладах кювети з розчинами розміщують на шляху світлового потоку по черзі шляхом переміщення кюветотримача всередині кюветного відділення. Однак значно кращі характеристики мають двопробені фотоелектричні прилади. На рисунку 2.16 наведено принципову схему такого приладу. В оптичній частині спектрофотометра світловий потік розподіляється системою дзеркал

у двох напрямках. Один промінь проходить через кювету з досліджуваним розчином (4), інший – через аналогічну кювету з «розчином порівняння» (4'), який не містить визначуваного компонента. У кюветному відділенні двопроменевого приладу кювети закріплені в статично розташованому кюветотримачі (рис. 2.15, б).



1 – джерело ЕМВ, 2,2' – щілина, 3 – монохроматор (світлофільтр),
4,4' – досліджуваний розчин у кюветі, 5,5' – детектор, 6 – датчик

Рисунок 2.16 – Принципова схема двопроменевого фотоелектричного приладу

Застосування такої схеми вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину дозволяє отримати стабільні та добре відтворювані результати. На рисунку 2.13, г наведено фотографію сучасного двопроменевого спектрофотометра UV-1800 (Шимадзу).

2.1.4 Розрахунок вмісту аналіту

Для визначення концентрації аналіту в досліджуваному розчині за результатами його фотометрування використовують кілька способів.

Метод градувального графіка є одним з кращих та найбільш застосовних у фотометрії методів визначення концентрації. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів, що містить різну кількість визначуваного компонента та однакову кількість усіх необхідних реактивів. Інколи розчини витримують певний час для більш повного розвитку забарвлення та вимірюють оптичну густину A при певній λ , нм ($\lambda_{\text{опт}}$) у випадку СФ або при ефективній довжині хвилі ($\lambda_{\text{еф}}$) у випадку ФЕКу.

Результати спектрофотометричного визначення аналіту залежать від правильності вибору робочої довжини хвилі та товщини поглинаючого шару. Робочою довжиною хвилі найчастіше обирають ту, при якій поглинання забарвленого продукту реакції є максимальним (λ_{max}). Однак, якщо при цій довжині хвилі поглинає реагент або присутні в розчині домішки, за робочу вибирають ту довжину хвилі, при якій різниця поглинання продукту та реагенту є найбільшою. Якщо вимірювання проводять із застосуванням ФЕКу, слід вибрати світлофільтр з максимумом пропускання, найближчим до λ_{max} аналіту.

Вимірювання проводять *відносно розчину порівняння*. Як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, окрім визначуваного. У такому випадку за результатами вимірювань будують залежність $A = f(C)$, де C – вміст визначуваного компонента (моль/л, мг/л тощо). Для визначення компонента в досліджуваному розчині відбирають у мірну колбу його аліквотну частину, додають необхідні реагенти, як при побудові градуовального графіка, створюють оптимальне рН розчину, витримують певний час для розвитку забарвлення та вимірюють оптичну густину розчину за аналогічних умов. З графічної залежності знаходять концентрацію компонента, що відповідає виміряній оптичній густині розчину, та перераховують на вміст його в зразку.

Однією з найважливіших вимог до розчину порівняння є його *стійкість у часі*. Однак у випадку використання летких розчинників органічної природи або нестійких у часі реагентів оптична густина розчину порівняння змінюється в часі через випаровування розчинника чи руйнування реагенту. У такому випадку як розчин порівняння використовують чистий розчинник. Будують залежність $\Delta A = f(C)$, де C – вміст визначуваного компонента (в моль/л, мг/л тощо), де $\Delta A = A_i - A_0$, а A_i та A_0 – оптичні густини i -го розчину та розчину, що містить усі компоненти, окрім визначуваного, виміряні проти чистого розчинника. У такому випадку градуовальний графік буде виходити з «0».

Метод добавок використовують для визначення концентрації аналіту в зразку в тому випадку, коли приготування стандартних розчинів серії, близьких за складом до аналізованого є неможливим. У такому разі доводиться фотометрувати два розчини. В одну мірну колбу вносять аліквотну частину досліджуваного розчину, в іншу – аліквотну частину досліджуваного розчину та добавку стандартного розчину визначуваного компонента. До обох розчинів додають всі необхідні реагенти, створюють оптимальні умови утворення забарвленої сполуки, доводять до риски, витримують певний час для розвитку забарвлення та фотометрують. Концентрацію визначуваного компонента можна розрахувати зі значень оптичних густин обох розчинів у такий спосіб:

$$\begin{aligned} A_x &= \varepsilon C_x \ell, \\ A_{x+\text{доб}} &= \varepsilon (C_x + C_{\text{доб}}) \ell, \\ \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}}} &= \frac{\varepsilon C_x \ell}{\varepsilon (C_x + C_{\text{доб}}) \ell} = \frac{C_x}{C_x + C_{\text{доб}}}, \\ C_x &= \frac{C_{\text{доб}} A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x}, \end{aligned}$$

де A_x та C_x – відповідно оптична густина та концентрація розчину без добавки;

$A_{x+\text{доб}}$ – оптична густина розчину з добавкою;

$C_{\text{доб}}$ – концентрація добавки, розрахована за формулою

$$C_{\text{доб}} = \frac{C_{\text{м}} V_{\text{м}}}{V_{\text{заг}}}$$

де $C_{\text{см}}$ – концентрація стандартного розчину;

$V_{\text{см}}$ – об'єм доданого стандартного розчину;

$V_{\text{заг}}$ – загальний об'єм розчину (об'єм мірної колби).

Вміст аналіту в досліджуваному розчині знаходять з врахуванням розбавлення, помножуючи знайдене значення на множник $V_{\text{заг}} / V_{\text{ал}}$, де $V_{\text{ал}}$ – об'єм взятої для аналізуванню аликвотної частини досліджуваного розчину. Зазвичай проводять декілька паралельних визначень (готують та фотометрують кілька розчинів) та обробляють результати розрахунків статистично.

Розрахунок концентрації за **молярним коефіцієнтом світлопоглинання**. Концентрацію забарвленої сполуки можна розрахувати безпосередньо за законом Бугера – Ламберта – Бера з результатів вимірювання оптичної густини її розчину, якщо відоме значення молярного коефіцієнта поглинання. Метод придатний лише у випадку використання як приладу спектрофотометра та за умов, що світлопоглинання розчину визначуваного компонента в даному концентраційному діапазоні строго підкоряється закону Бугера – Ламберта – Бера. Оскільки значення молярного коефіцієнта поглинання є залежить від λ , нм та розчинника, його попередньо розраховують за результатами вимірювання оптичних густин стандартних розчинів за тих самих умов. Обмеженням даного способу розрахунку концентрацій є неможливість його застосування до складних систем, що містять кілька забарвлених компонентів (наприклад, забарвлені реагент та його комплекс). Натомість, такий спосіб розрахунку знайшов застосування при визначенні речовин за власним поглинанням (наприклад, концентрації органічних реагентів у їх розбавлених розчинах).

2.2 Хромофорні властивості речовин різної природи

2.2.1 Електронні переходи в молекулі та поглинання нею електромагнітного випромінювання

В основу спектрофотометричних методів ідентифікації та визначення речовин покладено взаємозв'язок між положенням та інтенсивністю смуг поглинання ЕМВ з однієї сторони, та будовою молекули – з іншої. Електронні спектри характеризують енергетичні переходи молекул речовин (в тому числі σ та π -електронів, а також n -електронів неподілених електронних пар) внаслідок поглинання ЕМВ в УФ- та видимій спектральних ділянках. Кількість смуг поглинання, їх положення у спектрі, а також інтенсивність та форма є носіями якісної та кількісної інформації про речовину.

Вигляд спектра поглинання речовини залежать від енергії випромінювання, що поглинуте. При поглинанні ІЧ-світла змінюється обертальний та коливальний стани молекули. В ІЧ-спектрах зазвичай спостерігаються досить вузькі смуги, що використовуються для ідентифікації функціональних та інших структурних груп.

Речовини, здатні поглинати світло видимої ділянки спектра та ділянки ближнього ультрафіолету ($\lambda = 200 - 800$ нм), мають хромофорні властивості. Відомо, що електрони зовнішнього електронного рівнів обумовлюють реакційну здатність елемента та впливають на забарвлення його сполук.

Молекула характеризується сукупністю молекулярних та атомних орбіталей, деякі з яких заселені електронами, а інші є вакантними. Орбіталі з однаковою енергією є виродженими. Електронний стан молекули характеризується мультиплетністю та орбітальним моментом. Якщо в молекулі всі електрони спарені і спіни їх антипаралельні – такий стан називають синглетним. Якщо електрони в молекулі не спарені й спіни їх паралельні, то такий стан називають триплетним, квартетним і т. д. залежно від кількості неспарених електронів.

За симетрією молекулярні орбіталі (МО) поділяються на дві групи – σ - та π -орбіталі. Перші (σ -орбіталі) – симетричні, а інші (π -орбіталі) – антисиметричні відносно осі, що з'єднує атоми.

Атомними орбіталями (АО) є ns , np , nd та nf орбіталі. Їх ще називають n -орбіталями.

При опроміненні молекули переходять у збуджений стан унаслідок електронних переходів між заселеними та вакантними АО та МО. Можна виділити такі електронні переходи: $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$, $n - \pi^*$ (рис. 2.17).

Для електронних переходів у молекулі відомі **правила відбору**:

1. Забороненими є електронні переходи, що супроводжуються збудженням більше, ніж одного електрона.
2. Забороненими є електронні переходи між станами різної мультиплетності, наприклад: синглет-триплетний перехід.
3. За наявності у молекулі центра симетрії забороненими є електронні переходи між термами однієї й тієї ж електронної конфігурації, наприклад: переходи з однієї на іншу d -орбіталь.

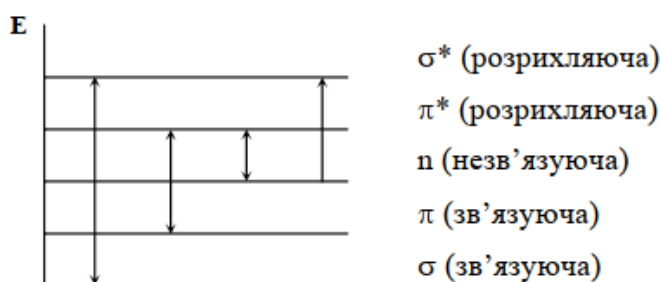


Рисунок 2.17 – Можливі електронні переходи в молекулі

Інтенсивність смуги поглинання прийнято характеризувати величиною коефіцієнта молярного поглинання в точці максимуму ($\epsilon_{\max}$). Смуги поглинання дозволених електронних переходів характеризуються $\epsilon_{\max} = 10^3 \dots 10^5$. Інтенсивність смуги поглинання тим більша, чим більша зміна полярності зв'язків при переході молекули з основного у збуджений стан.

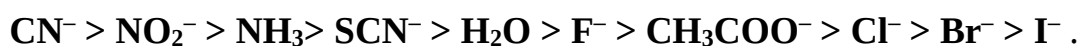
Впливи замісників чи розчинника можуть призвести до зсуву смуги поглинання в область більш довгих довжин хвиль (батохромний зсув) чи менш довгих (гіпсхромний зсув). Збільшення чи зменшення інтенсивності смуги поглинання називають гіперхромним та гіпсхромним ефектами відповідно.

Хромофорні властивості металів. Причиною забарвлення комплексів перехідних металів є $d-d$ -переходи. Елементи з порядковими номерами менше 22 не мають d -електронів і тому не можуть мати хромофорних властивостей. Для таких елементів не характерно утворення забарвлених сполук унаслідок взаємодії з незабарвленими лігандами. Для елементів з порядковими номерами > 22 забарвлені комплексні сполуки з незабарвленими лігандами, навпаки, є дуже поширеними.

Пояснити наявність чи відсутність у іонів металів хромофорних властивостей можна, виходячи з будови електронної оболонки катіона. Так, іони Cu^+ ($[\text{Ar}]3s^23p^63d^{10}$) та Zn^{2+} ($[\text{Ar}]3s^23p^63d^{10}$) мають стійку 18-електронну систему, а іон Cu^{2+} ($[\text{Ar}]3s^23p^63d^9$) – один неспарений d -електрон. Солі Cu(II) на відміну від солей Cu(I) , забарвлені. Отже, хромофорні властивості мають лише елементи з не повністю заповненими d -орбітальями. Відповідно, утворення забарвлених комплексів із безбарвними лігандами характерне для Cu(II) і не характерне для Zn(II) та Cu(I) .

d -Оболонка атома перехідного металу є п'ятикратно виродженою (має п'ять енергетично еквівалентних електронних рівнів). Електрон може перейти з однієї на іншу орбіталь без поглинання чи випромінювання енергії. Однак відомо, що іони у водному розчині існують у формі аквакомплексів. У комплексах під дією поля лігандів, що оточують центральний іон, п'ятикратно вироджені d -орбіталі розщеплюються на групи з різними енергіями. Переходи з однієї групи орбіталей на іншу можуть відбуватись виключно з поглинанням енергії. Величина енергії розщеплення і визначає забарвлення комплексу.

Енергія розщеплення d -орбіталей Δ залежить від природи ліганду та симетрії комплексу. У випадку одного і того ж центрального іона величина розщеплення Δ збільшується зі збільшенням сили поля лігандів відповідно до спектрохімічного ряду лігандів:



Вплив симетрії комплексу на стан d -орбіталей атома перехідного металу ілюструє рисунок 2.18. У випадку тетраедричного оточення група орбіталей d_{xy} , d_{xz} , d_{zy} (t_{2g}) має вищу енергію, ніж група dz^2 , dx^2-y^2 (e_g), а у випадку

октаедричного – навпаки, нижчу. Наслідком цього є те, що при збільшенні вмісту ліганду від 4 до 6 в комплексі зростає величина Δ , а отже зменшується довжина хвилі поглинутого ЕМВ, що відповідає гіпсохромному зсуву максимуму.

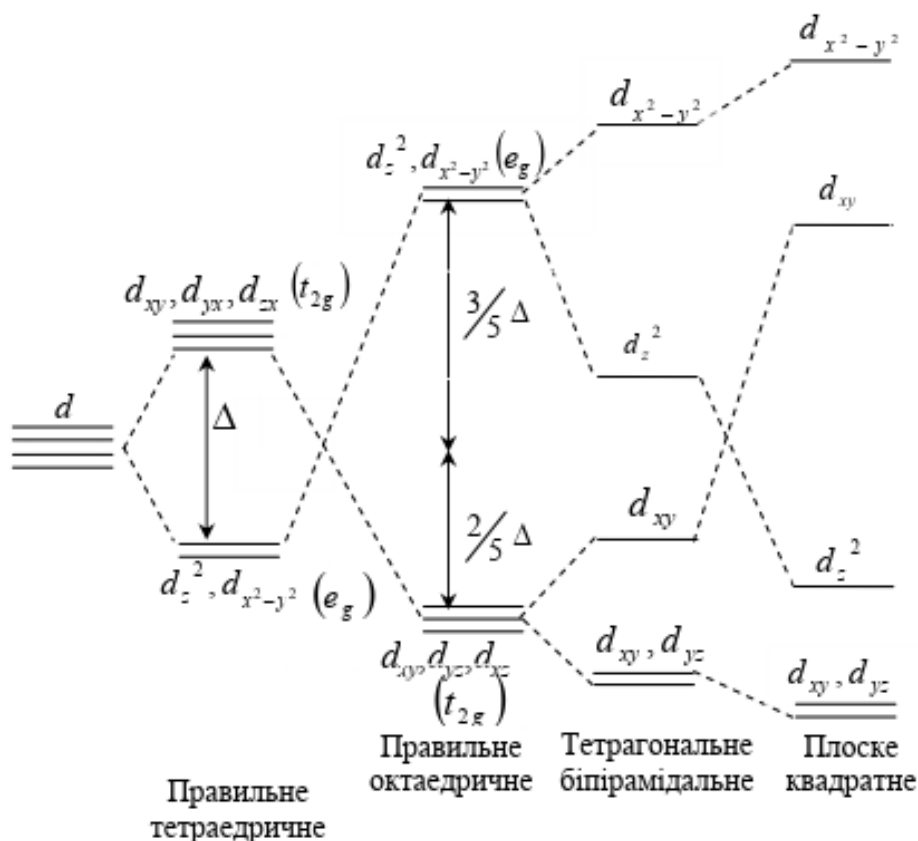
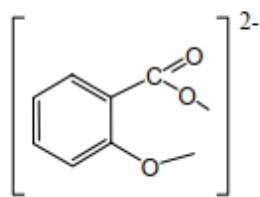


Рисунок 2.18 – Розщеплення енергетичних рівнів d -електронів у комплексах різної просторової будови

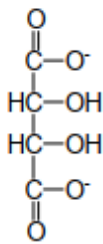
d - d -Переходи є забороненими правилами відбору. Причину їх існування в спектрах комплексів перехідних елементів пояснюють тим, що переходи відбуваються зі змішаних d - та p -орбіталей (d,p -орбіталей) на p -орбіталі. Такі переходи дозволені. Утім, інтенсивність смуг поглинання в спектрах, що відповідають d - d -переходам, зазвичай низька і характеризується $\epsilon_{\max} = 1 \dots 100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При взаємодії іонів металів з безбарвними лігандами часто утворюються досить інтенсивно забарвлені комплексні сполуки з широкими смугами поглинання, що характеризуються значно вищими, ніж смуги d - d -переходів, молярними коефіцієнтами світлопоглинання $\epsilon_{\max} = 10^2 \dots 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Смуги такого типу називають смугами переносу заряду. Їх існування у спектрах сполук пояснюють переносом електрона з молекули-донора на вакантну орбіталь молекули-акцептора. Можливі переходи електрону безпосередньо з орбіталей, локалізованих переважно на ліганді, на d -орбіталі, локалізовані переважно на атомі металу, чи навпаки – з орбіталей металу на орбіталі ліганду.

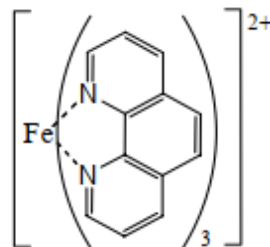
Прикладом комплексів, що мають у спектрі смуги переносу заряду з ліганду на метал є комплекси Co(II) чи Fe(III) з тіоціанатом ($\text{Co}(\text{SCN})^{2-}$, $\text{Fe}(\text{SCN})$), а також комплекси Fe(III) з саліцилат- (I) та тартрат-йонами (II).



I



II



III

Забарвлення комплексів Fe(III) з саліцилати-іонами залежить від кількості лігандів. Комплекс найпростішої стехіометрії утворюється в кислому середовищі і має фіолетове забарвлення. У лужному середовищі утворюється комплекс вищої стехіометрії. Він забарвлений у жовтий колір. Збільшення кількості лігандів у складі комплексу супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму в його спектрі. Комплекси подібної будови Fe(III) утворює і з тартратом. Однак вони забарвлені менш інтенсивно, що пояснюється відсутністю в ліганді супрjugеної π -системи.

Інтенсивні смуги в спектрах поглинання аніонів MnO_4^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} тощо пояснюють переходом електрона з загальної МО лігандів (O^{2-}) на орбіталь, локалізовану на атомі металу.

Фенантролін (Phen) утворює комплекси з катіонами багатьох елементів, однак забарвлені вони лише у випадку іонів, що мають хромофорні властивості. Найбільш інтенсивно забарвленим є комплекс $\text{Fe}(\text{Phen}_3)^{2+}$ (трисфенантролінферум (II)) (III). Високі молярні коефіцієнти поглинання сполук такого типу пояснюють перенесенням електрону з центрального атома на систему ароматичних кілець.

Такі комплекси займають положення, перехідне до групи забарвлених сполук, утворених забарвленими лігандами.

Хромофорні властивості органічних реагентів. Для фотометричного визначення елементів, що не мають хромофорних властивостей, застосовують забарвлені органічні реагенти. Утворені за участі таких реагентів комплексні сполуки характеризуються смугами поглинання, що обумовлені головним чином електронними переходами в межах молекул лігандів.

Здатність органічних молекул поглинати світло в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 200 \dots 1\,000$ нм обумовлена особливостями будови їх молекул. Насичені вуглеводні та речовини органічної природи, що містять алкільні, спиртові та етерні групи (сполуки з виключно σ -зв'язками), не поглинають ЕМВ з $\lambda > 200$ нм. Тому вони є зручними розчинниками і широко використовуються для досліджень у цій спектральній ділянці.

Хромофором у молекулі органічного реагенту називають ізольовану функціональну групу (не спряжену з іншою групою), яка поглинає

характеристичне випромінювання в УФ та видимій ділянці спектра (рис. 2.19). Здатність поглинати ЕМВ обумовлена наявністю в хромофорних групах кратних зв'язків.



Рисунок 2.19 – Області поглинання структурних елементів (хромофорів) органічних молекул, що відповідають електронним переходам різних типів

У молекулах речовин з π -системою легко збуджуються π - π^* -переходи. Положення та інтенсивність смуги поглинання залежить від розташування хромофорних груп у молекулі. У випадку наявності у молекулі спряженої π -системи положення та інтенсивність відповідних смуг поглинання залежать від довжини ланцюга спряження. Чим довший ланцюг, тим більший батохромний зсув (табл. 2.3) та вищий молярний коефіцієнт поглинання.

Таблиця 2.3 – Положення смуг поглинання в спектрах полієнів

Назва вуглеводня	Формула	Подвійні зв'язки, к-ть	$\lambda_{\max}$, нм
Бутадієн	$CH_2=CH-CH=CH_2$	2	217
Гексатрієн	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	3	260
Октатетраєн	$CH_2=CH-(CH=CH)_2-CH=CH_2$	4	302
β -каротин	$CH_2=CH-(CH=CH)_9-CH=CH_2$	11	451

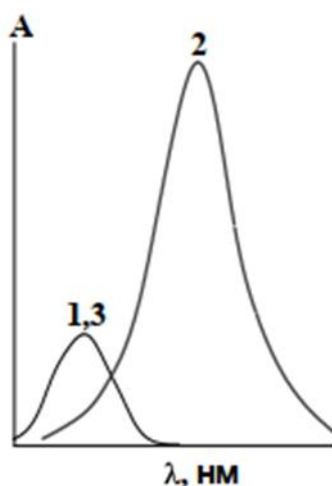
Якщо до складу ненасиченої молекули входять ще й гетероатоми, то в її спектрі окрім смуг, обумовлених π - π^* -переходами, наявні також смуги n - π^* -переходів. Зазвичай, ці смуги знаходяться у довгохвильовій ділянці спектра. Однак подовження ланцюга спряження у ненасичених молекулах з гетероатомами по-різному впливає на положення смуг π - π^* - та n - π^* -переходів, зумовлюючи значний батохромний зсув смуги π - π^* -переходу, та незначний батохромний зсув смуги n - π^* -переходу. Тому при досягненні певної довжини ланцюга спряження смуга π - π^* -переходу перебиває смугу n - π^* -переходу. При віднесенні смуги до π - π^* - чи n - π^* -переходу слід зважати на її інтенсивність та чутливість до зміни розчинників.

Смуги $\pi\text{-}\pi^*$ - та $n\text{-}\pi^*$ -переходів мають суттєво різну інтенсивність. Для $\pi\text{-}\pi^*$ -переходів ϵ_{max} становить 10^4 (дозволені) чи $10^2\text{--}n\cdot 10^3$ (заборонені) л·моль⁻¹·см⁻¹. Для $n\text{-}\pi^*$ -переходів ϵ_{max} становить від $n\cdot 1$ до $n\cdot 100$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (від одиниць до сотень). Низька інтенсивність останніх пояснюється тим, що $n\text{-}\pi^*$ -переходи є забороненими за симетрією.

Ауксохромами в молекулі органічної сполуки називають групи, які самі не поглинають ЕМВ з $\lambda > 200$ нм, однак при включенні в хромофорну систему спричиняють значний батохромний зсув максимуму та суттєве збільшення ϵ . Приклади таких груп наведені в рамці праворуч. Ауксохромний ефект обумовлений наявністю у заміснику вільної електронної пари або π -системи. Наведений на рисунку 2.20 приклад ілюструє ауксохромний ефект. Введення у молекулу бензолу замісника, що має неподілену електронну пару (аміногрупи), викликає значний батохромний зсув максимуму (на 25 нм) у спектрі поглинання та зростання ($\approx$ у 5 разів) молярного коефіцієнта поглинання аніліну порівняно з бензолом. У кислому середовищі внаслідок протонування атома нітрогену замісник «втрачає» вільну електронну пару, що супроводжується гіпсохромним зсувом λ_{max} (на 25 нм) та значним зменшенням величини ϵ . Як виходить з рисунка 2.20, ці параметри для іону анілінію практично такі самі, як і для бензолу.

Ауксохромни

– OH
– OR
– NH₂
– NHR
– NR₂
– SH
– Hal



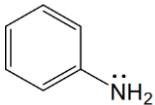
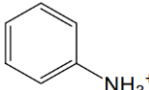
Формула речовини	λ_{max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
	255	230
	280	1430
	255	230

Рисунок 2.20 – Ауксохромний вплив

Хромофорні властивості більшості органічних фотометричних реагентів обумовлені наявністю в їхніх молекулах системи спряження. Форма спектра та інтенсивність смуг у ньому залежать також від геометрії молекули та просторового розміщення у ній замісників. Як правило, більш високі інтенсивності та довші довжини хвиль характерні для *транс*-ізомерів, оскільки в них з огляду на просторові причини ступінь спряження π -електронів вище, ніж у *цис*-ізомерів.

На хромофорні властивості органічних фотометричних реагентів, зокрема положення максимуму в спектрі поглинання та величину молярного коефіцієнта поглинання, чинять вплив процеси іонізації молекули реагенту та комплексоутворення за його участю.

Більшість органічних фотометричних реагентів є слабкими багатими основними кислотами або основами. Тому при зміні рН розчину відбувається іонізація органічних молекул, що призводить до деформації електронної структури молекули та перерозподіл зарядів. Наслідком такого процесу є зміна хромофорних властивостей реагенту.

2.2.2 Спектрофотометричні характеристики аналітичних реагентів

Однією з найбільш важливих характеристик фотометричного реагенту є контрастність реакції за його участю. Кількісно контрастність реакції реагенту характеризується величиною

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{\text{MR}} - \lambda_{\max}^{\text{R}}.$$

Розглянемо як приклад два спектрофотометричні реагенти R та L, що утворюють забарвлені комплексні сполуки з катіоном металу M (рис. 2.21), причому реагент L характеризується більшою контрастністю фотометричної реакції, порівняно з реагентом R.

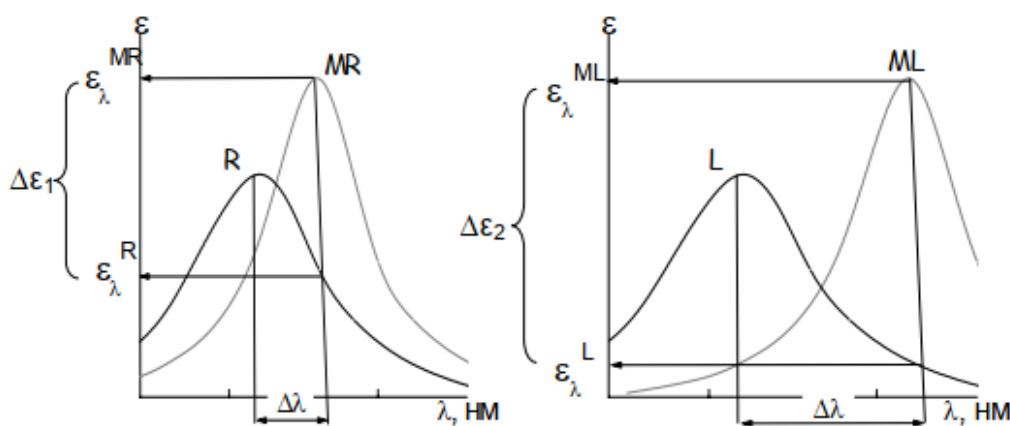


Рисунок 2.21 – Спектри поглинання розчинів реагентів (R та L) та їх комплексів з металом M

У першому випадку смуги поглинання реагенту та комплексу суттєво перекриваються, тому $\lambda_{\max}^{\text{MR}}$ та $\lambda_{\max}^{\text{R}}$ є близькими. Зазвичай спектрофотометричну реакцію проводять у присутності надлишку реагенту, що сприяє зміщенню рівноваги аналітичної реакції в бік утворення забарвленої

аналітичної форми, а вимірювання проводять при довжині хвилі, близькій до $\lambda_{\max}^{\text{MR}}$. З рисунка 2.21 виходить, що реагент суттєво поглинає при аналітичній довжині хвилі. Ситуація ускладнюється тим, що реагент є у значному надлишку.

Для реагенту **L** перекривання смуг поглинання реагенту та комплексу є значно меншими і величина $\Delta\lambda$ є більшою. А отже, поглинання надлишку реагенту буде не таким суттєвим і чутливість реакції буде вищою. Напівширина смуг поглинання органічних фотометричних реагентів зазвичай становить а $\lambda = 50 - 100$ нм.

Ступінь накладання смуг комплексу і реагенту в максимумі поглинання комплексу $\lambda_{\max}^{\text{MR}}$ ($A_{\text{MR}}/A_{\text{R}}$) задовільно характеризує величина

$$\epsilon_{\lambda}^{\text{MR}} / \epsilon_{\lambda}^{\text{R}},$$

де $\epsilon_{\lambda}^{\text{MR}}$ та $\epsilon_{\lambda}^{\text{R}}$ – молярні коефіцієнти поглинання комплексу та реагенту відповідно в максимумі поглинання комплексу.

Якщо ступінь накладання смуг комплексу та реагенту значний, то **чутливість фотометричного реагенту** характеризують величиною

$$\Delta\epsilon_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^{\text{MR}} - \epsilon_{\lambda}^{\text{R}}.$$

Світлопоглинання розчинів комплексів вимірюють проти розчину порівняння, що містить усі компоненти, окрім визначуваного. Оптична густина, згідно із законом Бугера – Ламберта – Бера, прямо пропорційно залежить від величини $\Delta\epsilon_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^{\text{MR}} - \epsilon_{\lambda}^{\text{R}}$.

Чим більшою $\Delta\epsilon_{\lambda}$ характеризується реагент, тим більшим є тангенс кута нахилу градувальної залежності, і тим ліпшою є чутливість фотометричної реакції.

Отже, чутливість спектрофотометричної методики тим вища, чим більша контрастність реакції і вищий молярний коефіцієнт поглинання фотометричного реагенту.

2.3 Спектрофотометричне визначення речовин різної природи

Фотометричний аналіз широко застосовується для визначення мікрокількостей компонентів у складних об'єктах. В основу будь-якої спектрофотометричної методики покладено вимірювання або власного світлопоглинання визначуваним компонентом ЕМВ УФ чи видимого діапазону, або світлопоглинання його сполуки з неорганічним чи органічним реагентом.

Відповідно до цього методики спектрофотометричного визначення умовно поділяють дві групи: без застосування (так звані безреагентні) та із застосуванням фотометричних реагентів. У першому випадку немає потреби у проведенні аналітичної реакції, а фотометрують визначуваний компонент, що має хромофорні властивості. У такий спосіб визначають ряд елементів у формі оксоаніонів, зокрема: Mn(VII) у формі MnO_4^- та Cr(VI) у формі CrO_4^{2-} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у лужному та кислому середовищах відповідно. До безреагентних відносять також методики визначення деяких перехідних металів, як от Cu(II), Co(II), Ni(II) тощо, у формі аквакомплексів. Основною перевагою вказаних методик є простота виконання. До недоліків слід віднести (за деякими виключеннями) невисоку чутливість визначення через низькі молярні коефіцієнти поглинання аналітичної форми ($\epsilon_{\text{max}} \sim n \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, де $n = 0,01 - 1$).

У другому випадку визначуваний компонент попередньо переводять у форму, що активно поглинає світло і тому характеризується високими молярними коефіцієнтами поглинання. З цією метою використовують аналітичні реакції різних типів, зокрема реакції комплексоутворення, окиснення-відновлення, синтезу органічних сполук, руйнування забарвлених сполук тощо. Аналітичні реакції, що застосовуються у спектрофотометрії, мають відповідати таким вимогам:

- взаємодія має проходити досить швидко за звичайних умов (за кімнатної температури) чи при незначному нагріванні;
- забарвлення утвореного продукту має відрізнятися від забарвлення вихідних компонентів;
- аналітична реакція має супроводжуватися якомога повнішим перетворенням досліджуваного компонента в аналітичну форму;
- утворена сполука має бути якомога стабільнішою у часі.

З метою більш повного перетворення визначуваного компонента на аналітичну форму індикаторну реакцію зазвичай проводять за присутності надлишку реагенту за оптимальних умов (кислотність, температура та час). Оптимальне рН у реакційній суміші зазвичай створюють додаванням до розчину, що вже містить надлишок реагенту, буферного розчину. За таких умов вплив, наприклад, гідролізу на проходження індикаторної реакції при визначенні перехідних металів є мінімальним.

Основні типи реакцій, що використовуються для спектрофотометричного визначення аналітів неорганічної та органічної природи наведено в таблиці 2.4.

З таблиці 2.4 виходить, що для визначення аналітів різної природи запропоновано величезний асортимент аналітичних реакцій, які було покладено в основу методик спектрофотометричного визначення майже всіх елементів Періодичної таблиці та їх сполук, а також органічних речовин. Методики придатні для визначення мікрокомпонентів у різноманітних об'єктах, зокрема в об'єктах довкілля, харчових продуктах, ліках тощо.

Таблиця 2.4 – Основні типи реакцій, що застосовуються для фотометричного визначення аналітів різної природи

Типи аналітичних реакцій для визначення		
Металів	Неметалів	Органічних сполук
1. Утворення однорідно-лігандних КС з неорганічними та органічними лігандами 2. Утворення різнолігандних КС (ІА) 3. Окисно-відновні	1. Конкурентні 2. Утворення КС 3. Окисно-відновні 4. Кислотно-основні 5. Синтез органічних барвників	1. Синтез забарвлених сполук 2. Утворення КС 3. Окисно-відновні

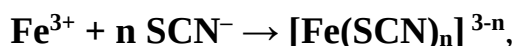
Примітка. КС – комплексні сполуки, ІА – іонні асоціати.

2.3.1 Визначення металів

При спектрофотометричному визначенні металів використовують реакції утворення інтенсивно забарвлених комплексних сполук різних типів. Високі молярні коефіцієнти світлопоглинання таких аналітичних форм обумовлюють задовільну чутливість спектрофотометричних методик.

Комплексоутворення за участю лігандів неорганічної природи широко використовується для отримання забарвлених аналітичних форм. Так, в основу методик визначення Fe, Co, Mo, W та Ві покладено реакцію утворення забарвлених комплексів з SCN⁻ та галогенід-іонами.

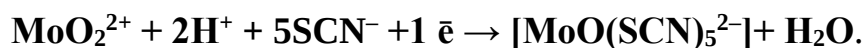
У помірно кислому водному розчині (0,05...0,2 моль/л H₂SO₄) в присутності надміру тіоціанат-іонів Fe(III) утворює забарвлені у червоний колір комплексні сполуки різної стехіометрії:



де $n = 1-3$.

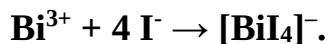
Максимум у спектрі поглинання знаходиться в діапазоні 470...530 нм. Визначенню заважають флуориди, цитрати, оксалати, фосфати та метали, що утворюють комплекси з тіоціанат-іонами.

Для визначення молібдену широко застосовують реакцію утворення забарвленого в червоно-помаранчевий колір комплексу молібдену, що відбувається в кислому середовищі в присутності відновників:



Fe(III) за цих умов відновлюється до Fe²⁺, який не заважає визначенню молибдену. Фотометрують водний розчин або екстракт в органічному розчиннику. У максимумі поглинання екстракту, наприклад, у ізоаміловому спирті $\epsilon_{470} = 1,6 \times 10^4$ моль·л⁻¹·см⁻¹.

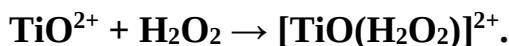
Для визначення Bi(III) використовують реакцію утворення в кислому середовищі (0,4...4,0 моль/л H₂SO₄) забарвленого в жовто-помаранчевий колір ($\lambda_{\max} = 465$ нм, $\epsilon_{465} = 9,1 \times 10^3$ моль·л⁻¹·см⁻¹) комплексу:



Реакцію проводять у присутності аскорбінової кислоти. Визначенню Bi(III) в такий спосіб заважають Sb(III), Cu(II), Ag(I).

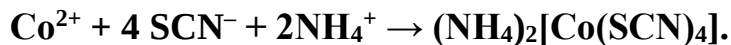
Перехідні елементи, зокрема Cu(II), Ni(II) та Co(III), визначають також у формі комплексів з амоніаком. Комплексні форми [Cu(NH₃)₆]²⁺ та [Ni(NH₃)₆]²⁺ забарвлені у синій, а [Co(NH₃)₆]³⁺ – у червоний колір. Молярні коефіцієнти поглинання невисокі (для [Cu(NH₃)₆]²⁺ $\epsilon_{610} = 1,0 \cdot 10^2$ л·см⁻¹·моль⁻¹), що зумовлює невисоку чутливість їх визначення.

Для спектрофотометричного визначення ряду елементів використовують їх комплекси з H₂O₂, які утворюються в кислому середовищі в присутності надлишку пероксиду. Так, наприклад, в основу методики визначення Ti(IV) покладено реакцію утворення жовтого ($\lambda_{\max} = 410$ нм, $\epsilon_{410} = 7 \times 10^2$ моль·л⁻¹·см⁻¹) комплексу:



Заважають визначенню тартрат та оксалат, а також V(V).

Методики спектрофотометричного визначення металів у формі комплексів з лігандами неорганічної природи є простими у виконанні, однак мають суттєвий недолік – недостатню чутливість, обумовлену відносно невисокими молярними коефіцієнтами поглинання комплексних форм та їх невисокою стійкістю. Одним зі способів поліпшення чутливості методик такого типу є застосування екстракційного концентрування розчинниками різних типів самих комплексних форм або їхніх іонних асоціатів з гідрофобними органічними протийонами, які відносять до різнолігандних комплексів. Так кобальт можна визначати, фотометруючи забарвлений у блакитний колір ($\lambda_{\max} = 620$ нм, $\epsilon_{620} = 1,9 \times 10^3$ моль·л⁻¹·см⁻¹) іонний асоціат, що екстрагується органічним розчинником (наприклад, ізоаміловим спиртом) у присутності надлишку тіоціанату та солі амонію згідно з рівнянням



Визначенню заважає Fe³⁺, який маскують флуоридом або відновлюють аскорбіновою кислотою.

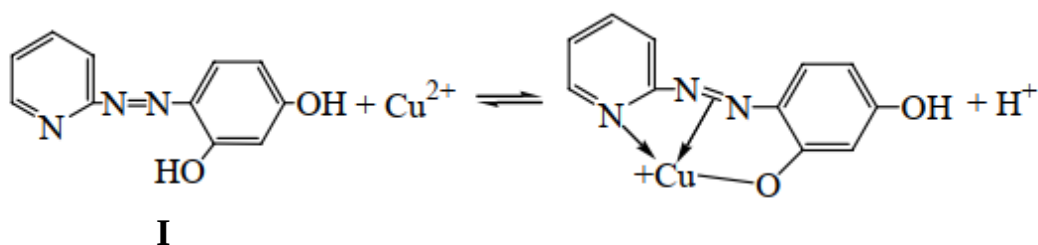
Реакції комплексоутворення за участю лігандів органічної природи характеризують вищими чутливістю та контрастністю порівняно з реакціями з неорганічними лігандами. Нижче розглянуто найважливіші групи органічних регентів, що знайшли широке застосування у практиці спектрофотометричного аналізу (у формулах комплексних сполук органічних реагентів координаційну сферу металу зображено схематично).

Хелатоутворюючі органічні ліганди, що містять один або кілька донорних атомів (O, N, S або їх комбінацію), – найбільша група органічних спектрофотометричних реагентів, що утворюють стійкі та інтенсивно забарвлені комплексні сполуки хелатного типу.

Азосполуки. Велику групу хелатоутворюючих органічних реагентів складають азосполуки та реагенти групи арсеназо-торону. Методики з використанням таких реагентів характеризуються високою чутливістю.

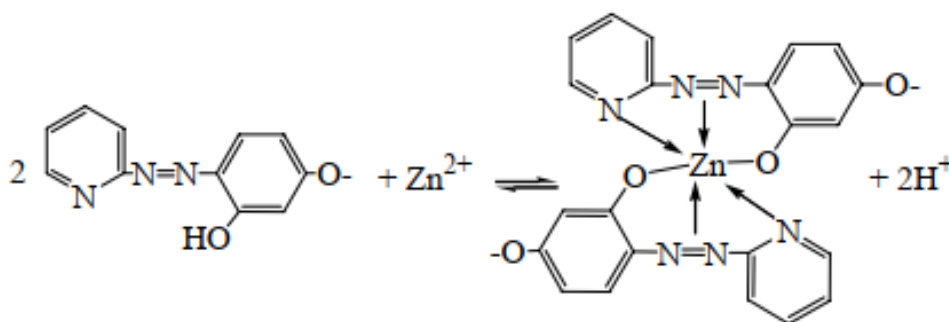
N-гетероциклічні азосполуки. Серед реагентів цієї групи найважливіше значення для визначення металів мають піридилазорезорцин, піридилазонафтол, тіазолілазонафтол.

Піридилазорезорцин (ПАР, I) є водорозчинним груповим реагентом, що взаємодіє з катіонами Cu, Bi, Ti, Zr, Pd, Tl(III) (0,5...0,05 моль/л H₂SO₄), Zn, Cd, Co, Ni, Hg, Mn, U тощо (рН 3–9). ПАР є слабкою двоосновною кислотою, що характеризується константами дисоціації pK_{a1} = 5,6 та pK_{a2} = 11,3. Продуктом взаємодії реагенту з катіонами металів є водорозчинні інтенсивно забарвлені комплексні сполуки. У кислому середовищі взаємодія відбувається з утворенням комплексів найпростішої стехіометрії:



Контрастність аналітичної реакції при утворенні комплексу найпростішої стехіометрії є більшою, аніж при утворенні комплексу вищої стехіометрії. Тому реакцію використовують для визначення, наприклад, купруму (II).

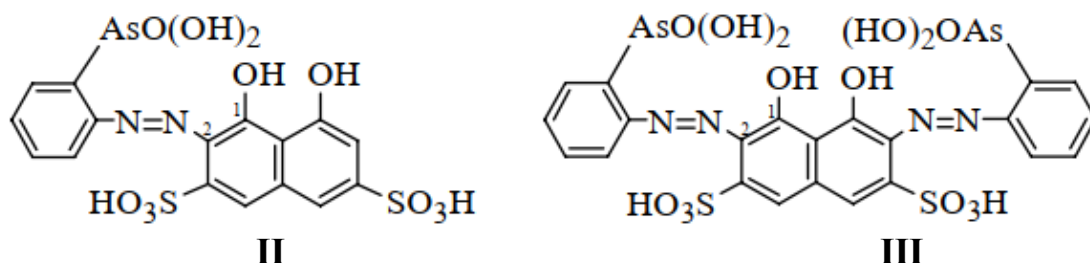
У лужному середовищі (рН 9,18) взаємодія ПАР з Zn(II) відбувається за такою схемою:



Методики визначення катіонів металів з використанням як аналітичної форми комплексів вищої стехіометрії (утворених у лужному середовищі), є значно більш чутливими, оскільки такі аналітичні форми мають вищі молярні коефіцієнти поглинання. Вибірковість аналітичної реакції регулюють, варіюючи рН розчину та застосовуючи маскуючі реагенти.

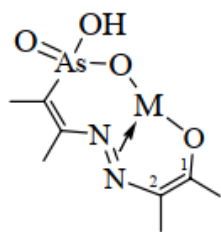
Арсенові азосполуки. Реагенти групи арсеназо-торону є похідними хромотропової кислоти. Завдяки арсеногрупі реагенти утворюють комплекси, стійкі навіть у дуже кислому середовищі. Забарвлення самих реагентів та їх комплексів обумовлене наявністю азогрупи, системи кілець та ауксохромних груп. Наявність гідроксильної групи у ортоположенні до азогрупи сприяє утворенню додаткових циклів при комплексоутворенні, що, у свою чергу сприяє підвищенню стійкості комплексів та поглибленню їхнього забарвлення. Завдяки наявності сульфогруп реагенти та їхні комплекси, розчинні у воді.

Арсеназо I (II) та **арсеназо III (III)** є чутливими спектрофотометричними реагентами на високозарядні катіони Zr, Th, Hf, U та РЗЕ. Переважна більшість катіонів взаємодіє з реагентами групи арсеназо-торону за участю функціонально-аналітичні угруповання (ФАУ), що містить арсоногрупу ($-\text{AsO}(\text{OH})_2$), азогрупи ($-\text{N}=\text{N}-$) та ОН-групу в *орто*-положенні (1) до азогрупи (IV–VI).

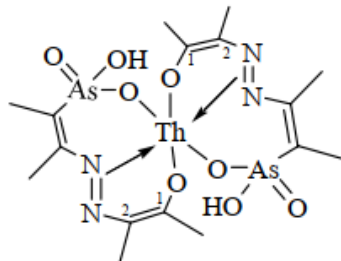


Комплексоутворення арсеназо I з іонами металів у водному розчині залежно від умов може супроводжуватись утворенням комплексних сполук різної стехіометрії (IV, V). Утворені за участю арсеназо I комплекси відносять до комплексів середньої стійкості. Найбільш стійкі комплекси утворюють Zr(IV) Th(IV), взаємодія відбувається в кислому середовищі (рН 1,5). Менш стійкі комплекси утворюють Al(III) (рН 4,3), UO^{2+} (рН 4,5–8), РЗЕ (рН 6) тощо. Вибірковість при визначенні одного елемента в присутності іншого досягається варіюванням рН розчину.

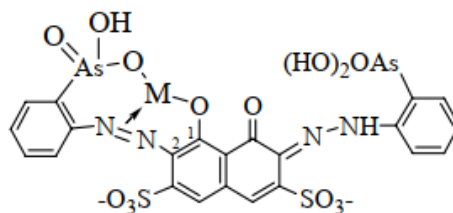
Арсеназо ІІІ утворює з високозарядними катіонами комплекси, на 2...3 порядки стійкіші, аніж комплекси з арсеназо І. Це надає змоги проводити визначення в сильно кислих розчинах (ThIV), Zr(IV) та U(IV) – до 10 М НСІ).



IV



V



VI

Катіон металу координується до того ж ФАУ, що і у випадку арсеназо-I (IV).

Координаційна сфера центрального іону добудовується іншими лігандами, зокрема гідроксигрупами чи аніонами. Арсеназо III утворює з металами комплекси лише найпростішої стехіометрії (IX).

Контрастність аналітичної реакції для арсеназо III є дуже високою ($\Delta\lambda = 125$ нм). Молярні коефіцієнти поглинання в довгохвилювому максимумі залежать від природи катіону, зокрема його заряду та іонного радіусу (рис. 2.22). Їх значення лежать у межах $5 \times 10^4 \dots 13 \times 10^4$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$. Висока чутливість методик з використанням арсеназо III обумовлена високими молярними коефіцієнтами поглинання аналітичних форм та високою контрастністю аналітичної реакції.

Задовільна відтворюваність результатів є наслідком проведення аналітичної реакції у сильно кислому середовищі, де вплив гідролізу та сторонній вплив аніонів є мінімальним.

Аміни. Полідентатні органічні реагенти, що містять донорні атоми N, знайшли широке застосування для спектрофотометричного визначення, наприклад: Fe(II) та Cu(I).

Fe(III) у нейтральному середовищі в присутності відновників (гідроксиламін або аскорбінова кислота) утворює з 1,10-фенантроліном (phen, (VII)) стійкий комплекс катіонного типу, інтенсивно забарвлений у червоно-помаранчевий колір.

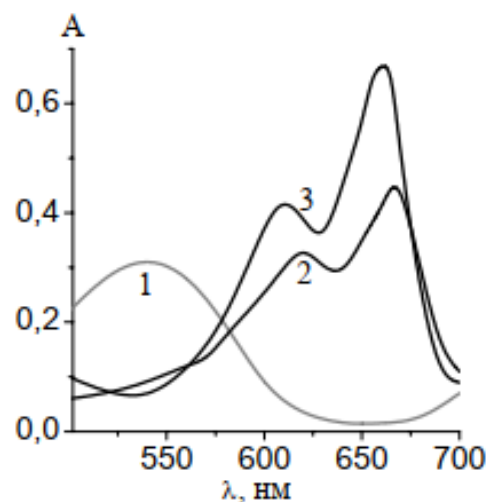
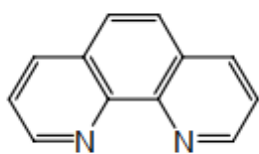
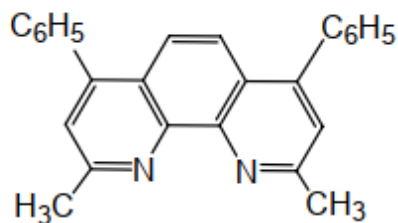


Рисунок 2.22 – Спектри поглинання розчинів арсеназо III (1) та його комплексів з Zr(IV) (2) та La(III) (3).

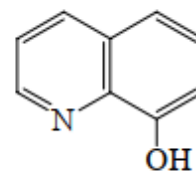
Арсеназо III = $9,0 \cdot 10^{-6}$ M, CHCl = 9 M (2), pH = 1,5 (3). $C_{Zr(IV)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M (2), $C_{La(III)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M (3)



VII

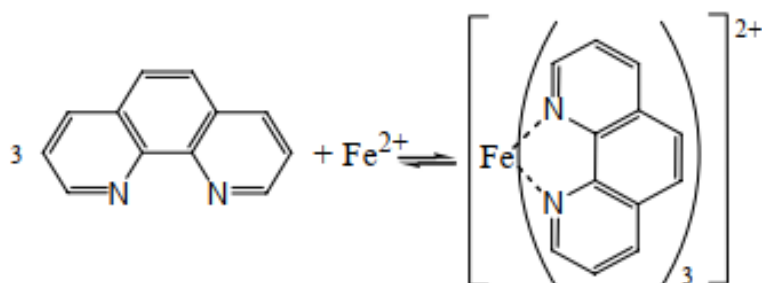


VIII



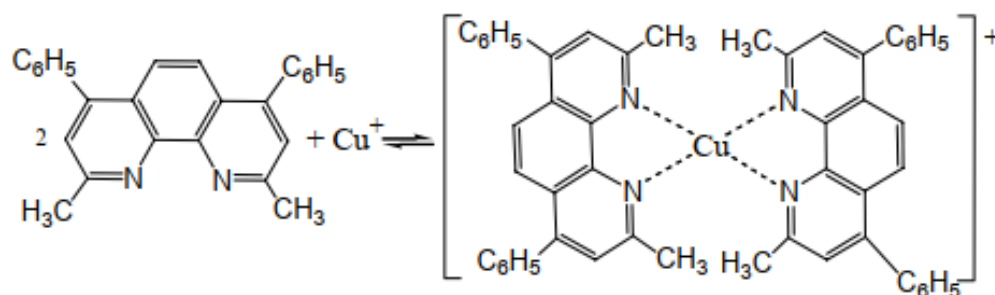
IX

Реакція відбувається за схемою



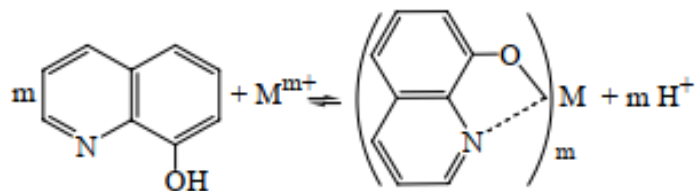
Молярний коефіцієнт поглинання $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ в максимумі поглинання ($\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$) дорівнює $\varepsilon_{512} = 1,10 \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Надзвичайно вибірковою реагентом на Cu(I) є **батокупроїн (VIII)**. Реакція відбувається в екстракційній системі «розчин реагенту в органічному розчиннику – водний розчин Cu(II) » при рН 4–7 в присутності відновників (гідроксиламін) і супроводжується утворенням забарвленого у червоний колір нерозчинного у воді комплексу:



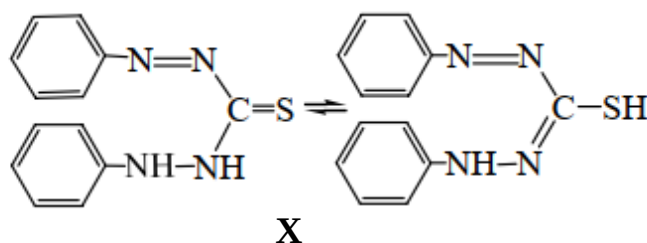
Найкращі екстрагенти для таких комплексів – амілові спирти та н-гексанол. Реакція є дуже чутливою, оскільки молярний коефіцієнт поглинання комплексу в ізоаміловому спирті становить $\varepsilon_{479} = 1,42 \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При рН водного розчину 3–10 **8-Оксихінолін (НОх, IX)** взаємодіє з іонами багатьох металів з утворенням незаряджених комплексних сполук, малорозчинних у воді, і добре розчинних у органічних розчинниках, зокрема у хлороформі:



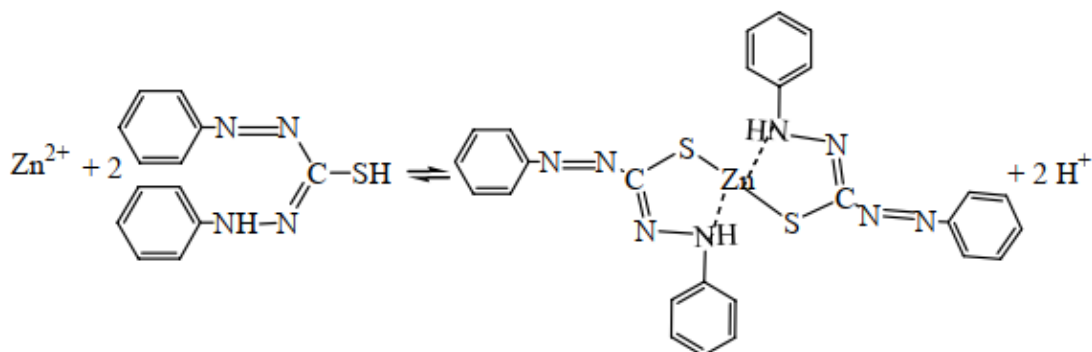
Максимум поглинання НОх у хлороформі знаходиться в області близького ультрафіолету ($\lambda_{\max} = 315 \text{ нм}$), а комплекси забарвлені переважно у жовтий колір. Методи з використанням НОх характеризуються невисокою чутливістю і вибірковістю. Наприклад, для комплексу $Al(Ox)_3$ у хлороформі $\epsilon_{390} = 7,3 \times 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вибірковість реакції поліпшують, варіюючи рН водного розчину, застосовуючи маскування чи попереднє відокремлення сторонніх іонів. Через низьку вибірковість НОх використовують переважно для групового екстракційного концентрування багатьох металів.

Дитизон (H_2Dz , (X)) є одним з кращих спектрофотометричних реагентів, що широко використовується у практиці аналізування, зокрема для визначення мікрокілківостей Pb, Zn, Cd, Ag, Pd, Hg, Cu, Ві тощо.



У водному розчині при $pH \leq 7$ реагент практично не розчиняється, добре розчиняється в лужному середовищі та в органічних розчинниках, зокрема CCl_4 та $CHCl_3$.

Взаємодія з іонами металів супроводжується утворенням комплексу складу 1 : 1 (у випадку однозарядних катіонів) або 1:2 у випадку двозарядних. Наприклад, взаємодія дитизону з $Zn(II)$ відбувається згідно з рівнянням

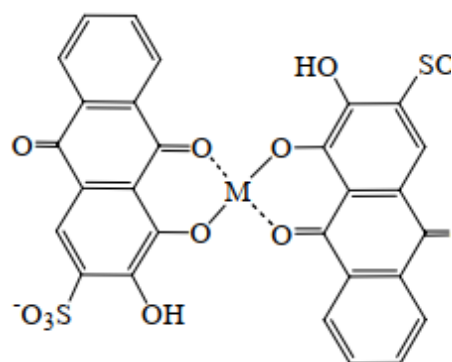
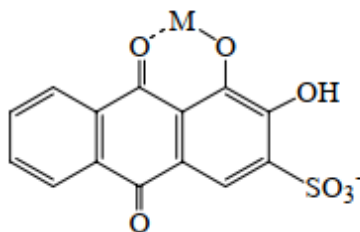
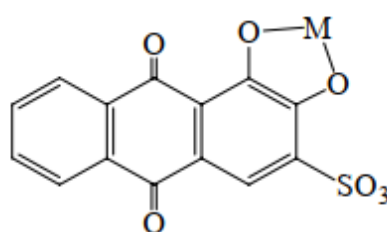
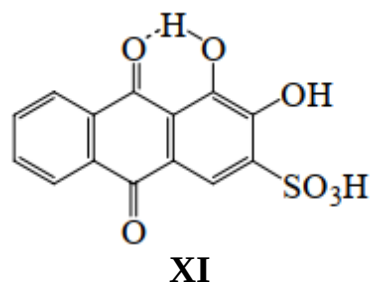


Розчини дитизонатних комплексів металів у органічних розчинниках інтенсивно забарвлені переважно в червоний та червоно-фіолетовий кольори. Найбільш стійкі дитизонати (Pt, Pd, Au, Ag, Hg, Cu) екстрагують

з сильно кислих розчинів. Дитизонати Bi та Zn – зі слабкокислих розчинів, а комплекси Co, Ni, Pb та Cd – зі слабколужних. Вибірковість визначення елементів підвищується при використанні маскуючих агентів (ціанідів, ЕДТА, тіосульфату тощо). Процедура визначення є досить трудомісткою. Через невисоку стійкість дитизону і, особливо, його розчинів до дії окисників та кисню повітря, робота з дитизоном потребує використання дуже чистих розчинників та препаратів дитизону високої кваліфікації. Стійкість розчинів реагенту в часі невисока і сильно залежить від концентрації та чистоти препаратів. Тому розчини H_2Dz рекомендують готувати безпосередньо перед використанням.

О,О-вмісні реагенти, зокрема похідні антрахінону, застосовують для фотометричного визначення Al(III) та Zr(IV). Комплексоутворення з іонами металів супроводжується утворенням шести- або п'ятичленних циклів, що обумовлює високу стійкість комплексів. Наявність у молекулах реагентів розвинутої хромофорної системи обумовлює високі значення ϵ утворених комплексів.

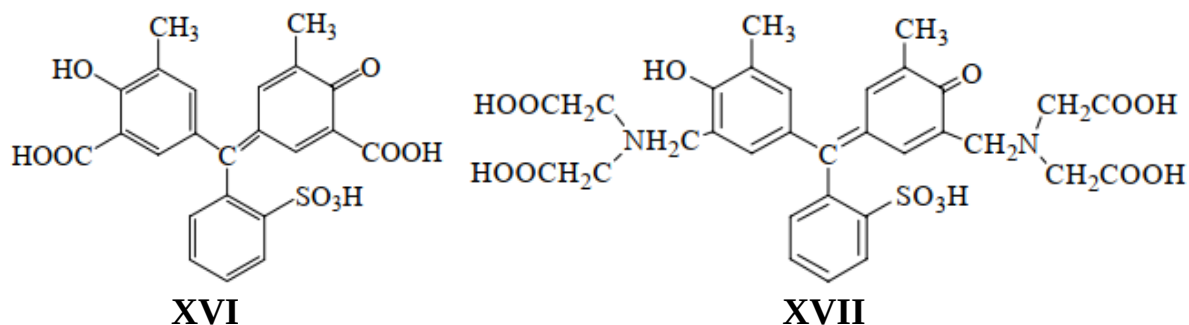
Водорозчинний алізарин С (XI) є відомим фотометричним реагентом на іони полівалентних елементів, що мають високу спорідненість до кисню, зокрема Al, Zr та Ti. З іонами металів (M^{m+}) у водному слабкокислому або нейтральному розчині алізарин С утворює забарвлені у червоний колір полімерні хелати зі стехіометрією 1 : 1 (XII, XI) або 1 : 2 (XIV).



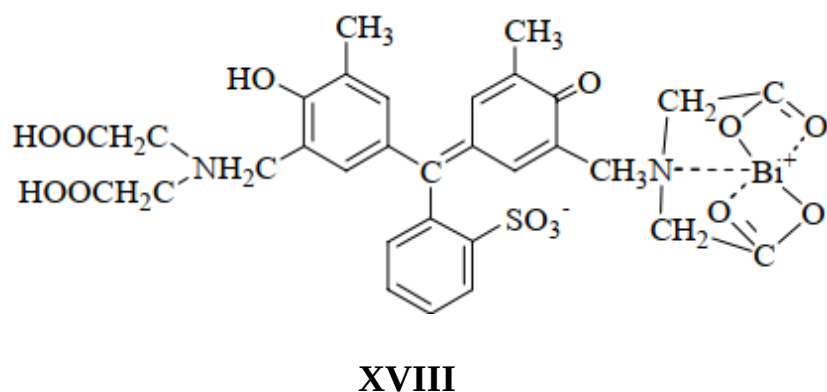
Трифенілметанові реагенти, зокрема Еріохромціанін (XV), відносять до окремої групи хелатоутворюючих спектрофотометричних реагентів. Їхні комплекси характеризуються високими молярними коефіцієнтами поглинання, що обумовлено наявністю у молекулі реагенту розвинутої хромофорної системи. Реагенти та їх комплекси є водорозчинними.

Комплексоутворення за участю еріохромціаніну відбувається у водному розчині при рН 3...7 і супроводжується зміною забарвлення з жовто-оранжевого (реагент) на синє чи фіолетове.

Al(III) при рН 6,0...6,2 утворює забарвлений у фіолетовий колір комплекс ($\varepsilon_{535} = 6,5 \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Стороннього впливу Fe(III) позбавляються дією аскорбінової або тіоглікової кислот. Визначенню заважають іони багатьох елементів.



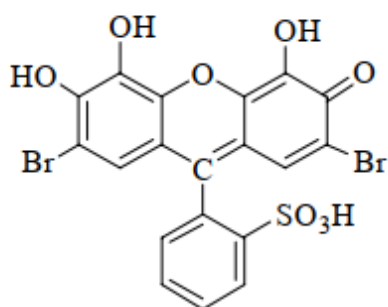
Фталексони, зокрема **ксиленоловий оранжевий** (КО, (XVII)), окрім розвинутої хромофорної системи мають ще імінодіацетатні групи. З іонами металів (Bi(III), Zr(IV), Th(IV)) ці реагенти утворюють стійкі та інтенсивно забарвлені комплекси, що добре розчиняються у воді. Вибірковість аналітичної реакції поліпшують, варіюючи рН розчину. Так, Bi(III) з КО в 0,05...0,1 М H₂SO₄ утворює забарвлений у рожевий колір ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$, $\varepsilon_{540} = 2,3 \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) комплекс (XVIII).



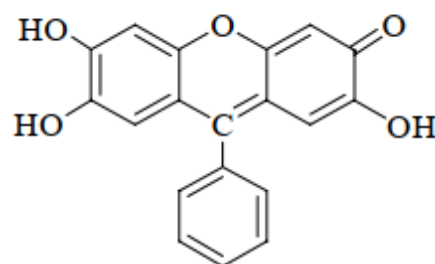
Сторонній вплив Fe(III) усувають, відновлюючи його аскорбіновою кислотою, Тартратом маскують Zr, Hf, Sb, Sn. Визначенню заважають також хлориди, броміди та йодиди.

Ксантенові реагенти, наприклад, **бромпірогалоловий червоний** (БПЧ, (XIX)) та **фенілфлуорон** (XX) взаємодіють з катіонами таких елементів, як Bi, In, Mo, Sn, Sb, Th, Ti, Zr тощо. У нейтральному водному розчині взаємодія супроводжується утворенням комплексів найпростішої стехіометрії. Аналітичні реакції за участю барвників такого типу мають невисоку контрастність.

Для спектрофотометричного визначення ряду елементів використовують **різнолігандні комплекси типу іонних асоціатів**, утворені за участю лігандів органічної природи, а саме барвників аніонного та катіонного типів.



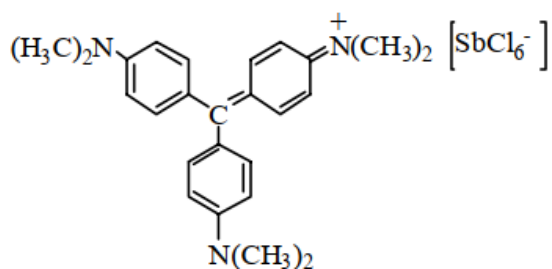
XIX



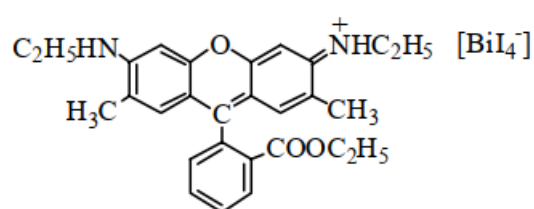
XX

Барвники катіонного типу утворюють інтенсивно забарвлені іонні асоціати з металами у формі ацидокомплексів (комплексів аніонної природи), зокрема галогенідними. Утворені сполуки добре вилучаються з кислого водного розчину бензолом, толуолом чи хлороформом. На цій основі розроблено низку чутливих екстракційно-спектрофотометричних методик. Добрих результатів вдалося досягти при використанні барвників трифенілметанового, ксантенового та азинового рядів.

Трифенілметанові барвники, зокрема **кристалічний фіолетовий** (КФ), мають розвинуту хромофорну систему та інтенсивне забарвлення. В основу екстракційно-спектрофотометричної методики визначення Sb покладено утворення забарвленого у блакитний колір іонного асоціату $(R^+)[SbCl_6^-]$ (**XX**).



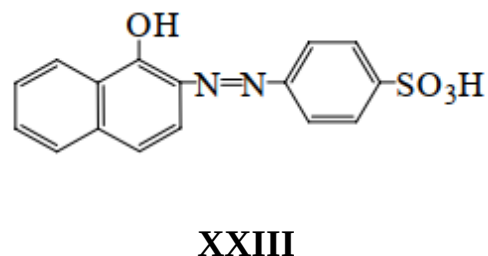
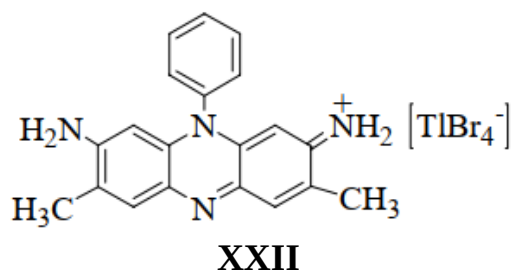
XX



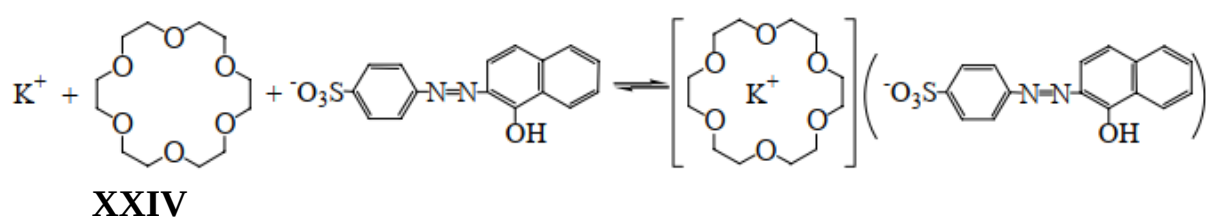
XXI

Ксантенові барвники, зокрема **родамін 6Ж**, запропоновані як чутливі реагенти на Bi, Ge, V, Au, In, Mn, Pt, Sb тощо. Взаємодія Родамину 6Ж з $[BiI_4^-]$ супроводжується утворенням добре розчинного у бензолі іонного асоціату (**XXI**), що покладено в основу високочутливої методики визначення бісмуту.

Сафранін Т, який відносять до широко застосовних у практиці спектрофотометрії **азинових барвників**, запропоновано для екстракційного визначення, наприклад, талію у формі іонного асоціату (**XXII**).



Барвники аніонного типу утворюють інтенсивно забарвлені іонні асоціати з гідрофобними комплексами іонів металів катіонного типу. Так, наприклад, для екстракційно-спектрофотометричного визначення калію успішно використовують ***β -нафтолоранж*** (XXIII). Взаємодія відбувається за рівнянням

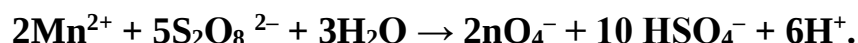


Утворений іонний асоціат (XXIV) добре вилучається з водного розчину хлороформом, і має інтенсивне помаранчеве забарвлення.

З **трифенілметанових барвників** аніонного типу використовують ***бромфеноловий синій***, з **ксантенових** – ***бромпірогалоловий червоний*** (XIX). У присутності барвників аніонного типу екстрагують переважно катіонні комплекси Zn(II), Cd(II), Pd(II), Fe(II), Cu(I), наприклад, з 1,10-фенантроліном (Ag(Phen)^+ , Zn(Phen)^+ тощо. Екстракцію здійснюють хлороформом або толуолом.

Окисно-відновні реакції застосовують для визначення металів, що утворюють забарвлені аніони (Mn, Cr) або тих форм металів, що самі є окисниками (Ti^{3+}).

В основу методики визначення Mn(II) покладено реакцію окиснення його в кислому середовищі до MnO_4^- перйодатом калію або персульфатом амонію:



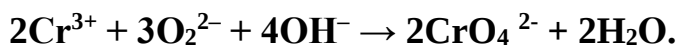
Окиснення проводять за наявності нітратної кислоти та каталізатора (Ag^+) при нагріванні (90°C) впродовж 5...10 хв. Методика є малочутливою, оскільки в максимумі поглинання $\varepsilon_{528} = 2,4 \times 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($a = 0,044$). Визначенню заважають відновники (включаючи хлорид) та іони металів, що утворюють забарвлені аквакомплекс, зокрема Ni(II), Co(II), Cu(II) тощо.

Хром визначають, окиснюючи його до CrO_4^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ нм}$, $\varepsilon = 1,4 \times 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ нм}$, $\varepsilon = 7,5 \times 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в лужному або кислому середовищі відповідно. Для окиснення Cr^{3+} у кислому

середовищі (H_2SO_4) використовують сильні окисники, зокрема перманганат, персульфат (у присутності Ag^+), перйодат тощо:



У лужному середовищі як окисник використовують, як правило, H_2O_2 або Br_2 :



Проведення реакції у сильно лужному середовищі надає змоги позбутися стороннього впливу переважної більшості катіонів металів, що утворюють нерозчинні гідроксиди (Fe(III) , Ce(IV) , Cu(II) , Co(II) , Ni(II) тощо). Сторонній вплив MnO_4^- усувають дією $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Спектрофотометричні методики, що базуються на цих аналітичних реакціях, широко застосовуються для визначення іонів металів у різноманітних об'єктах, таких як: питні і стічні води, біологічні рідини, миючі засоби тощо.

2.3.2 Визначення неметалів

Складність спектрофотометричного визначення елементів неметалічної природи обумовлена тим, що неметали в переважній більшості не мають хромофорних властивостей і не утворюють забарвлених сполук з органічними реагентами.

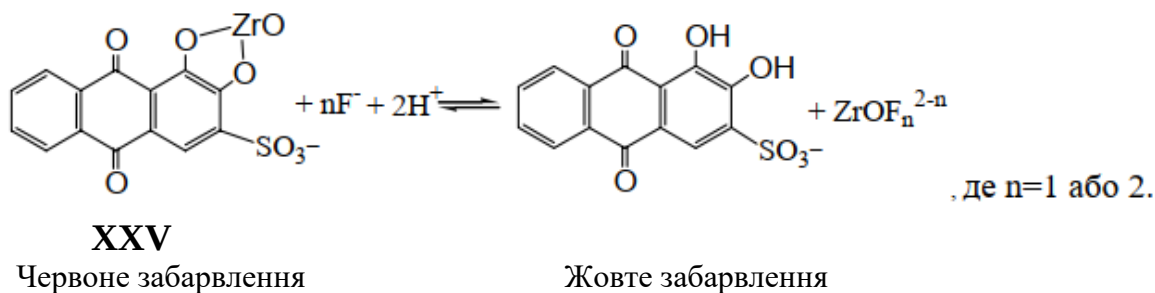
В основу найбільш ефективних методик визначення неметалів покладено конкурентні реакції, що базуються на руйнуванні інтенсивно забарвлених комплексних сполук металів з органічними реагентами, які виступають як індикаторні сполуки. Для проходження конкурентної реакції



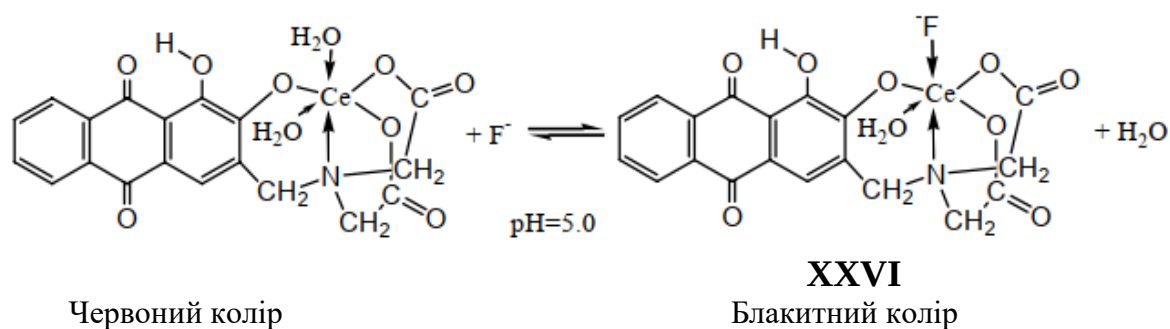
необхідно, щоб стійкість індикаторної сполуки (MR) була меншою, аніж для комплексу катіону з визначуваним компонентом (MX).

Так, для спектрофотометричного визначення флуориду як індикаторну сполуку використовують комплекс ZrO^{2+} з алізарином С (**XXV**).

Збільшення вмісту флуориду в розчині супроводжується зміною забарвлення від червоного (комплекс) до жовтого (вільний реагент). Визначенню флуориду в такий спосіб заважають іони металів (Ti(IV) , Th(IV) , Fe(III) тощо), що утворюють стійкі флуоридні комплекси та аніони (оксалати, фосфати, тартрати, цитрати тощо), що утворюють стійкі комплекси з Zr(IV) .



Для визначення флуориду також використовують реакцію утворення різнолігандних комплексів. Так, алізаринкомплексон утворює інтенсивно забарвлені в червоні кольори комплексні сполуки з Ce(III) та La(III) . Однак, у присутності F^- у розчині спостерігають зміну забарвлення, що обумовлено утворенням блакитного різнолігандного комплексу (XXVI):



Надзвичайно висока електронофільність аніону сприяє міграції електрона вздовж ланцюга спряження у молекулі, що призводить до значного батохромного зсуву λ_{max} у її спектрі.

Для спектрофотометричного визначення P, As, Si широко використовують *гетерополікомплекси (ГПК)*. Найбільш вивчені та найчастіше застосовуються в практиці аналізування окиснені та відновлені форми молібденових ГПК фосфору та силіцію. Утворення окиснених «жовтих» молібдофосфорної (XXVII) та молібдосиліцієвої (XXVIII) ГПК у 0,15...0,17 н. H_2SO_4 при нагріванні реакційної суміші до 80°C відбувається за наведеними нижче схемами:



Продукт реакції (ГПК) поглинає при 310...330 нм, в тому ж діапазоні, що й молібдат (реагент). З метою зменшення стороннього впливу надлишку реагенту аналітичний відгук реєструють не в максимумі світлопоглинання, а при 400...430 нм. Через це чутливість методик з використанням окисненої форми ГПК є невисокою. Їх застосовують для визначення фосфору та силіцію при високому вмісті аналіту в зразку.

Більш чутливими є методики з використанням інтенсивно забарвлених у синій колір відновлених «синіх» форм молібдофосфорної (XXIX) та молібдосиліцієвої (XXX) ГПК, що утворюються в розчині в присутності відновників середньої сили за такими рівняннями:



де $x = 0 \dots 2$ (для молібдофосфорної ГПК) та $0 \dots 3$ (для молібдосиліцієвої ГПК). У цьому випадку фотометрують розчин у максимумі поглинання (при 600...1100 нм), де молярні коефіцієнти поглинання сягають $n \cdot 10^4$, а сторонній вплив надлишку реагенту практично відсутній. Перевагою використання синіх ГПК є можливість аналізувати в присутності великих кількостей сполук Fe(III) та забарвлених у жовтий колір органічних сполук, які є невід'ємними компонентами природних та технічних вод, ґрунтових витяжок тощо. Одним з найважливіших недоліків методик з використанням відновлених форм ГПК є незадовільна відтворюваність результатів аналізування, що обумовлена низкою чинників. Суттєвим є вплив на величину оптичної густини розчину коливань температури, чистоти реагентів, порядку їх змішування тощо. Крім того, відновлені ГПК є менш розчинними у воді, аніж окиснені. «Сині» ГПК існують у водному розчині у псевдоколоїдному стані, причому розмір колоїдних часток залежить від іонної сили та температури розчину. Усе це обумовлює необхідність суворого дотримання сталих умов проведення реакції та детектування аналітичного відгуку.

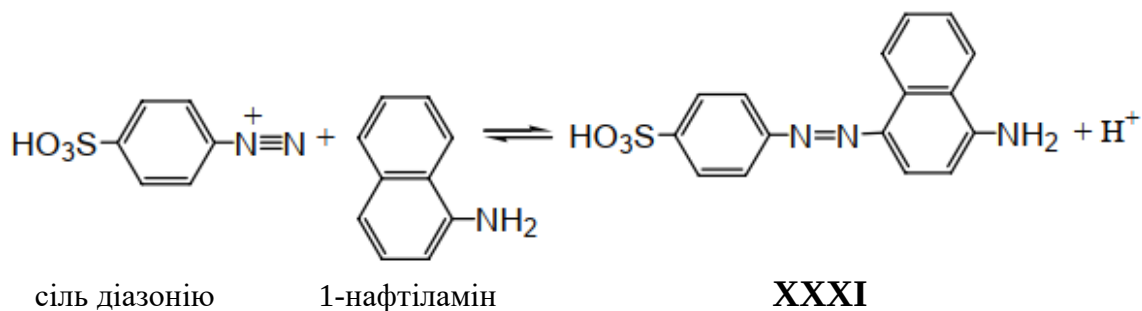
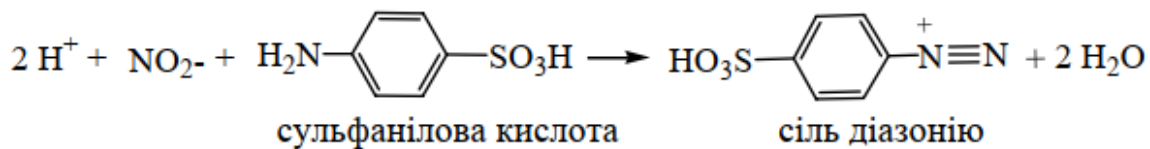
Окисно-відновні реакції є зручними та високочутливими для визначення зокрема аніонів йоду та броду. Йодиди після окиснення до елементного йоду за реакцією



визначають спектрофотометрично у формі інтенсивно забарвленого в синій колір ($\lambda_{\text{max}} = 590$ нм) йод-крохмального комплексу, або за власним поглинанням I_2 в його органічних екстрактах, наприклад, у хлороформі ($\lambda_{\text{max}} = 510$ нм). Як окисник використовують NO^- або Fe(III). Реакція є специфічною і досить чутливою.

Реакції синтезу органічних барвників використовують для визначення тих аніонів, для яких не відомі реакції іншого типу. Проведення реакцій синтезу потребує значних витрат часу, до того ж аналітична реакція є зазвичай багатостадійною та характеризується некілкісним виходом продукту.

Реакції такого типу покладено в основу визначення нітритів, які утворюють з первинними амінами солі діазонію. При подальшому сполученні солей діазонію з ароматичними сполуками, що містять аміно- та фенольні групи, утворюються барвники:

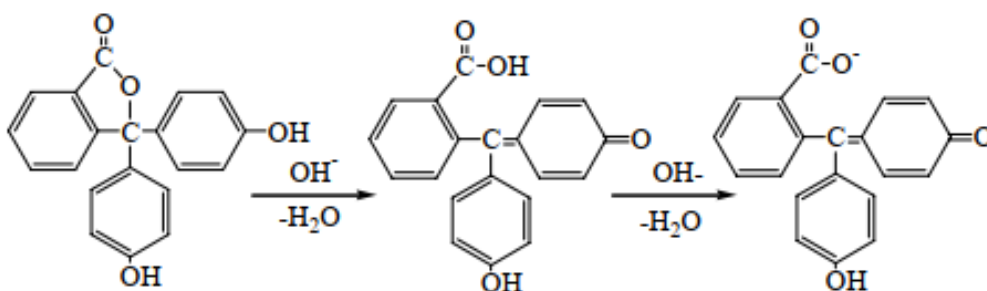


Суміш сульфанілової кислоти та 1-нафтіламіну отримала назву реактиву Грісса. Фотометрують синтезований водорозчинний барвник (**XXXI**) червоно-фіолетового кольору при $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ ($\varepsilon_{520} = 4,0 \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Реакція є дуже чутливою $\text{MB} = 2 \text{ мкг NO}^-/\text{л}$. Визначенню нітритів заважають окисники, відновники та солі Cu(II) .

3.2.3 Визначення речовин органічної природи

Спектрофотометричні методики широко використовуються в аналізованні для визначення речовин органічної природи.

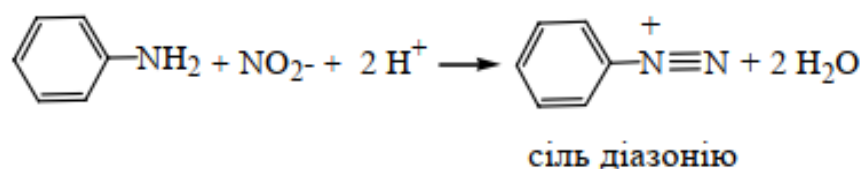
Органічні речовини, що мають систему спряження та функціональні групи мають власне поглинання. Смути поглинання в спектрах речовин можуть бути використані для їх спектрофотометричного визначення. Методики такого типу також відносять до безреагентних. Перевагами таких методик є простота, однак їх недоліками можуть бути незадовільні чутливість та вибірковість. Чутливість визначення можна дещо підвищити, якщо використовувати як аналітичні форми іонізовані форми реагентів, що утворюються у розчині внаслідок зсуву рівноваги протолітичних реакцій. Такі форми зазвичай мають інтенсивніше та глибше забарвлення. Наприклад, можна визначати фенолфталеїн у лужному середовищі, оскільки його іонізована форма має інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення:



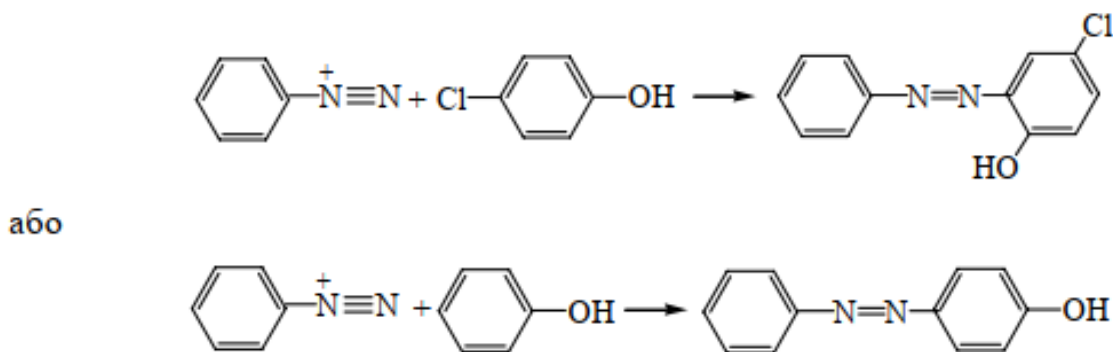
Для спектрофотометричного визначення речовин органічної природи найбільш поширеними є реакції синтезу барвників різних типів. Такі реакції успішно використовують для визначення речовин, що мають різні функціональні групи, зокрема ароматичних амінів, фенолів, кетонів, альдегідів тощо.

Реакція утворення інтенсивно забарвлених азосполук відбувається у дві стадії. Визначуваний компонент може бути введений на першій або на другій стадії синтезу.

Так, наприклад, анілін (а також інші ароматичні аміни) визначають, вводячи його **в реакцію діазотування**, що відбувається в кислому середовищі в присутності нітриту (І стадія):



Утворена сіль діазонію має високу реакційну здатність і тому легко вступає в реакції сполучення (ІІ стадія) з рядом органічних сполук, зокрема з ароматичними амінами та фенолами:



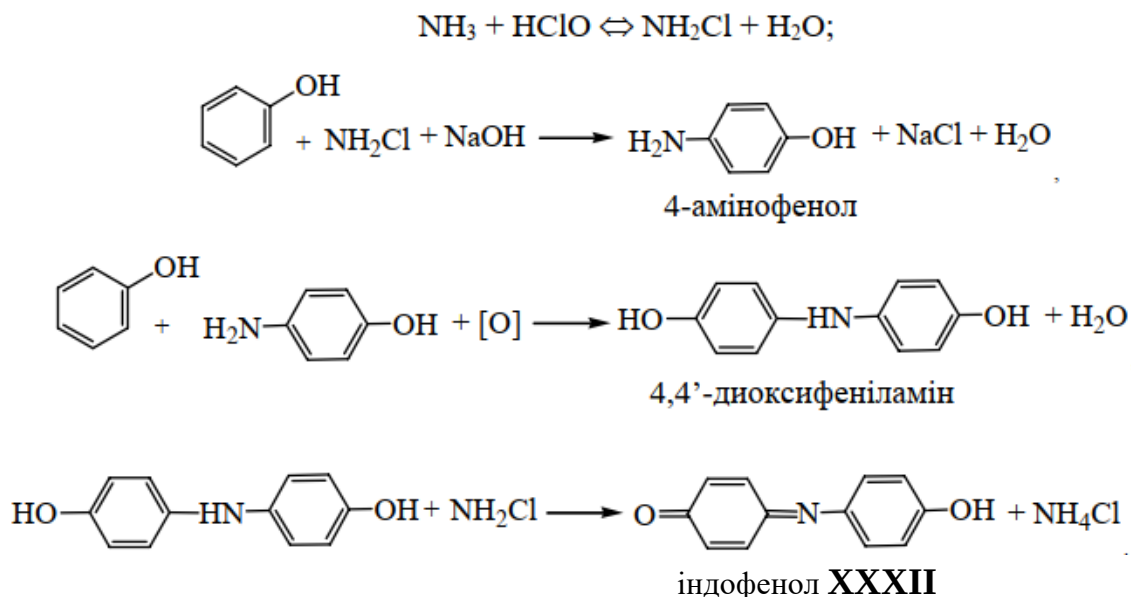
Феноли визначають, вводячи їх у реакційну суміш на другій стадії синтезу. Забарвлення утворених продуктів залежить від кислотності середовища та природи органічного розчинника.

Слід відзначити, що ця реакція є однією з основних та найбільш застосовних у практиці спектрофотометричного визначення органічних амінів та фенолів, що обумовлено широким колом сполук, що здатні взаємодіяти з солями діазонію.

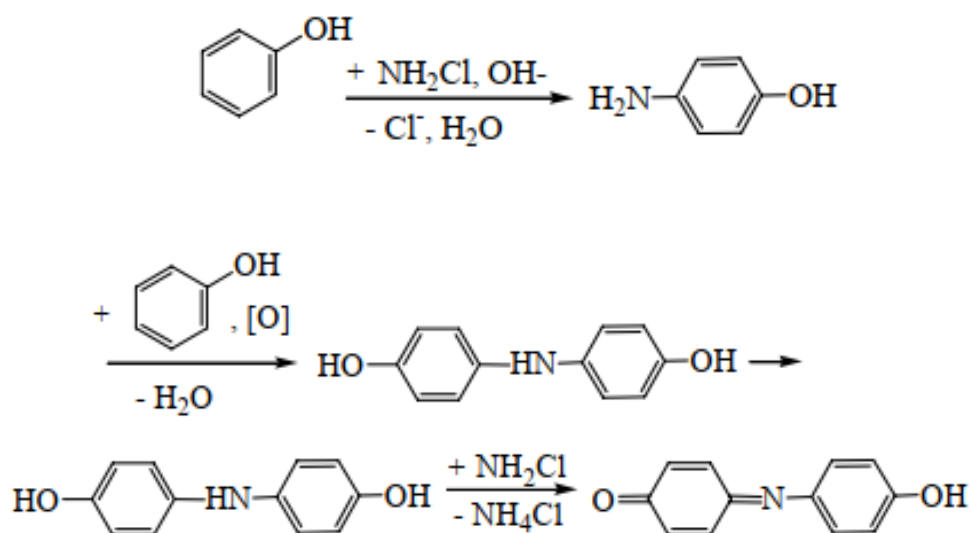
Феноли та аміни можна визначати також, вводячи їх у реакцію, внаслідок якої утворюються хіномінові сполуки. Серед найбільш поширених хіномінових сполук, які використовують у аналізуванні, слід відзначити **індофенол** та **індамін**.

Для визначення фенолів використовують реакцію синтезу **індофенолу** (XXXII), проводять її у лужному середовищі в присутності окисників (H_2O_2 , розчин Cl_2 чи Br_2 у воді, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ тощо). За таких умов феноли

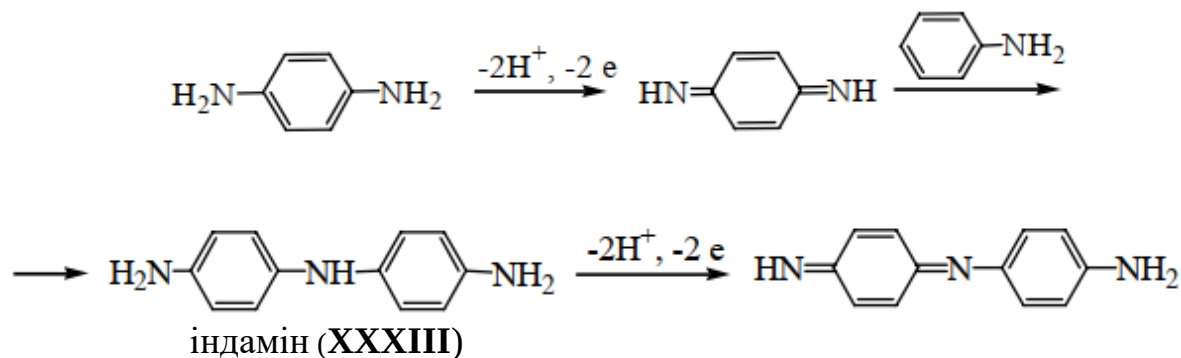
вступають у реакцію з амінами (їх використовують як реагенти), а взаємодія відбувається за наведеною нижче схемою



Утворений продукт (**XXXII**) має інтенсивне синє забарвлення, обумовлене наявністю у спектрі смуги з $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$ та $\epsilon_{620} = 4,5 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

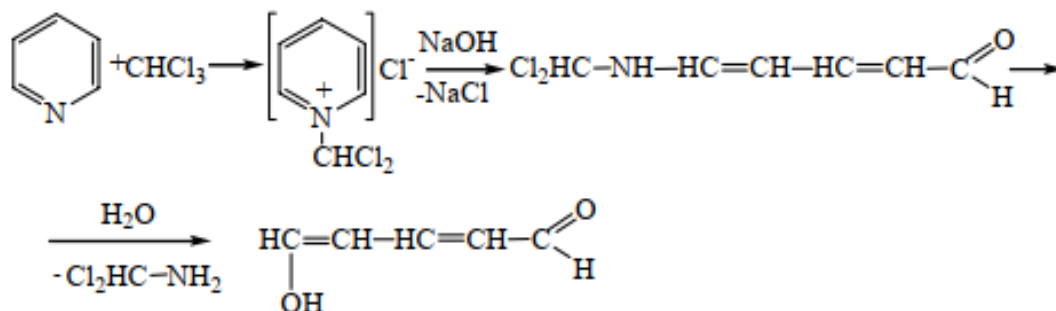


Для визначення амінів переважно використовують реакцію синтезу *індаміну* (**XXXIII**). Конденсація 1,4-діаміну та аміну відбувається в слабкокислому середовищі в присутності окисників (Fe(III) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ тощо) за наведеною нижче схемою



Утворений продукт екстрагують неполярними розчинниками, зокрема CCl_4 . Екстракт інтенсивно забарвлений у фіолетовий колір ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$ та $\epsilon_{650} = 4 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Реакція синтезу *поліметинових* барвників (реакція Фуджівара) використовують для спектрофотометричного визначення галогенпохідних. Реагентом є піридин, а реакція відбувається в лужному середовищі при нагріванні за схемою



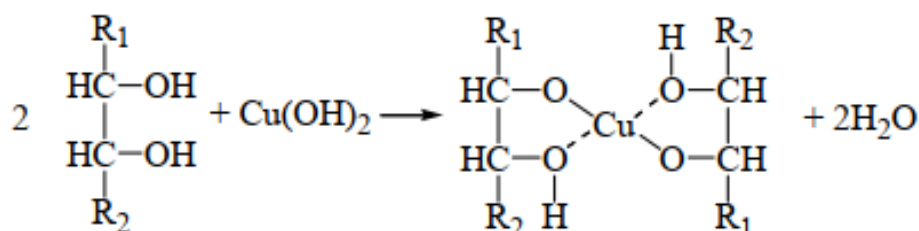
Утворена на першій стадії реакції сіль піридинію в присутності луку перетворюється на похідне глутаконового альдегіду, що має червоне забарвлення ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ нм}$). Чутливість реакції є значно більшою, якщо фотометрують продукт його гідролізу в максимумі його поглинання ($\epsilon_{366} \div (3-4) \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Реакції комплексоутворення знайшли застосування для спектрофотометричного визначення органічних речовин, оскільки методики з їх використанням вигідно відрізняються від розглянутих вище реакцій синтезу барвників простотою процедури аналізування та кращими метрологічними характеристиками, зокрема задовільною повторюваністю.

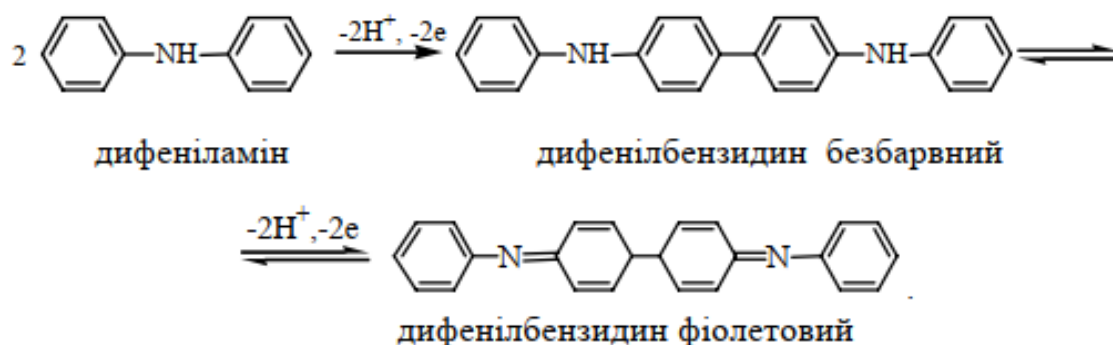
Реакції такого типу покладено в основу низки методик екстракційно-спектрофотометричного визначення органічних кислот та основ. Для визначення високомолекулярних органічних кислот та основ використовують реакції утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів з основними (кристалічний фіолетовий (XX), родамін 6Ж (XXI) тощо) та кислотними (еозин, метилоранж (XXIII), бромфеноловий синій тощо) барвниками відповідно.

Реакції утворення **координаційних сполук** використовують для визначення органічних речовин, що утворюють з іонами металів забарвлені розчинні у воді комплексні сполуки, зокрема хелатного типу. Такі реакції покладено в основу спектрофотометричного визначення саліцилової кислоти та її похідних, багатоатомних спиртів, моносахаридів тощо.

Наприклад, взаємодія багатоатомних спиртів з солями Cu(II) супроводжується утворенням водорозчинних забарвлених у синій колір аналітичних форм:



Окисно-відновні реакції покладено в основу визначення ряду органічних речовин, що утворюють забарвлені продукти при окисненні або відновленні. Наприклад, в основі чутливої спектрофотометричної методики визначення дифеніламіну лежить реакція окиснення його до дифенілбензидину фіолетового:



Реакція відбувається у дуже кислому середовищі (у присутності 85 % сульфатної кислоти), що є її недоліком.

Основними перевагами спектрофотометричних методик є досить висока чутливість, а в ряді випадків вибірковість, простота виконання, невисока вартість обладнання і його обслуговування, та більшості випадків експресність визначення, що може бути вирішальним при аналізуванні об'єктів довкілля.

2.4 Основні метрологічні характеристики спектрофотометричних методик

До основних метрологічних характеристик спектрофотометричних методик відносять: **чутливість, вибірковість і точність.**

2.4.1 Чутливість

Важливою метрологічною характеристикою будь-якої методики є її чутливість. Чутливість методики характеризується мінімальною концентрацією визначуваного компонента, або мінімальною кількістю елемента чи речовини, які можуть бути визначені за допомогою цієї методики.

Чутливість методики є комплексною характеристикою. Насамперед вона залежить від чутливості аналітичної реакції, що покладена в її основу. В основу високочутливих спектрофотометричних методик покладено реакції утворення інтенсивно забарвлених речовин з $\epsilon \geq 2 \times 10^4$ л·моль·см⁻¹ (згідно з квантовою теорією значення ϵ не може перевищувати $1,5 \times 10^5$ л·моль·см⁻¹).

Зручною величиною для порівняння чутливості різних спектрофотометричних методик, особливо при визначенні елементів, що значно відрізняються за молярними масами, є питоме поглинання a , що розраховується за формулою

$$a = \frac{\epsilon}{M \cdot 1000},$$

де M – молярна маса елемента чи речовини.

Величина a відповідає оптичній густині розчину, що містить 1 мг/мл елемента, виміряній у кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см.

Кількісними характеристиками чутливості методики є *межа виявлення* та *нижня межа визначуваних концентрацій*.

Межею виявлення (МВ) називають найменший вміст компонента (ще позначають $C_{\min, p}$), при якому за даною методикою можна встановити його присутність з певною довірчою ймовірністю (P).

За рекомендаціями ІЮПАК розраховують МВ в таких одиницях, як мг/л, моль/л чи мкг/л за так званим $3S$ чи 3σ -критерієм. Для цього використовують рівняння градувального графіка, яке отримане у формі рівняння прямої:

$$A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C, \text{ мг / л },$$

де a – вільний член рівняння,

b – тангенс кута нахилу градувальної залежності,

Δa та Δb – відповідно їх похибки.

Замість A в рівняння прямої підставляють значення $(a+3\Delta a)$ та вирішують його відносно C :

$$a + 3\Delta a = a + b C, \text{ мг / л } ;$$

$$MB = C = \frac{3\Delta a}{b}, \text{ мг / л.}$$

Величина МВ є розрахунковим параметром, який використовують як критерій для порівняння чутливості різних методик.

Більшу практичну цінність має інша характеристика чутливості методики – нижня межа визначуваних концентрацій ($C_{\min}$), що фактично є найменшою концентрацією аналіту, які можна визначити з використанням цієї методики.

Розраховують $C_{\min}$, наприклад, за 10σ -критерієм або виходячи з мінімальної оптичної густини розчину, яку можна детектувати приладом за формулою

$$C_{\min} = 10 \frac{\Delta a}{k} \\ C_{\min} = \frac{A_{\min}}{b}$$

Мінімальна оптична густина, яку можна виміряти приладом, залежить від його типу і ціни. Для сучасних недорогих фотоелектроколориметрів вона становить 0,05, а для спектрофотометрів – 0,005. Зрозуміло, що чутливість методики в останньому випадку буде вищою.

Для **підвищення чутливості** спектрофотометричних методик використовують низку прийомів, зокрема інструментальний спосіб та методи попереднього концентрування.

До **інструментальних** способів можна віднести використання приладів, що обладнані монохроматором (спектрофотометрів), а також кювет із більшою довжиною оптичного шляху (товщиною). Сучасні прилади укомплектовані кюветами з товщиною поглинаючого шару від 0,10 см до 5,00 см. Аналітичний сигнал і відповідно чутливість однієї і тієї ж методики будуть вищими при вимірюванні світлопоглинання спектрофотометром порівняно із методикою, що базується на застосуванні ФЕКу. При використанні ФЕКу (оснащеного світлофільтром) на розчин потрапляє ЕМВ значно ширшого діапазону довжин хвиль, аніж у випадку спектрофотометра. Значення оптичної густини у такому випадку буде нижчим через те, що детектор реєструє середню оптичну гуστину розчину.

Методи попереднього концентрування. З метою поліпшення чутливості методики використовують методи попереднього концентрування, зокрема: *випарювання, виморожування, співсаджання, екстракції, адсорбції та електрохімічного концентрування.*

Випарювання відноситься до способів, що надають змоги отримати високий коефіцієнт концентрування

$$K = \frac{V_{\text{вих}}}{V_{\text{кін}}},$$

де $V_{\text{вих}}$ – вихідний об'єм проби,

$V_{\text{кін}}$ – об'єм після концентрування.

Однак унаслідок нагрівання розчину зразка можливі сторонні процеси, що спотворюють результати подальшого спектрофотометричного визначення речовин, а саме розклад чи окиснення аналіта, часткова втрата через леткість аналіта, утворення осаду присутніх у розчині основних солових компонентів, що може частково адсорбувати визначувані мікрокомпоненти органічної та неорганічної природи. Крім того, метод випарювання є відносно довготривалим та потребує великих витрат енергії.

В основу способу **виморожування**, як і у попередньому випадку, покладено зменшення об'єму розчинника. Виморожують зразки у холодильнику або з використанням спеціального обладнання, що включає посудину з охолоджувальною сумішшю, в яку занурено дно закріпленої на штативі колби з розчином аналіта. При обертанні колби з водним розчином проби зі швидкістю 40...60 об/хв на її внутрішніх стінках утворюється лід, а концентрат аналіта збирається всередині колби. За 50...60 хв виморожування об'єм проби зменшується у 8...10 разів. До недоліків цього способу слід віднести можливість часткової втрати аналіта через перехід деякої його частини до фази льоду.

Методи, що базуються на зменшенні об'єму розчинника, надають змоги отримати коефіцієнти концентрування в межах 10...15.

Екстракцію відносять до способу концентрування з можливістю наступного визначення аналіта безпосередньо в концентраті. Цей метод надає змоги не лише сконцентрувати, а у ряді випадків, відокремити аналіт від заважаючих компонентів, що сприяє поліпшенню вибіркової методики. Перед вилученням аналіт переводять у придатну для вилучення форму, зокрема незаряджені комплексні сполуки хелатного типу, утворені за участю погано розчинних у воді органічних реагентів, комплекси типу іонних асоціатів, зокрема утворені внаслідок взаємодії між ацидокомплексом металу аніонного типу та органічним барвником катіонного типу. Добре екстрагуються органічними розчинниками також гетерополікомплекси.

Екстракцію здійснюють шляхом енергійного збовтування більшого об'єму водного розчину проби ($V_{\text{вод}}$) з меншим об'ємом органічного розчинника ($V_{\text{орг}}$), що не змішується з водою, впродовж часу, необхідного для встановлення рівноваги у двофазній системі. При цьому визначуваний мікрокомпонент (X) переходить в органічну фазу. Розподіл компонента X між двома фазами кількісно описується коефіцієнтом розподілу D

$$D = \frac{[X]_{\text{орг}}}{[X]_{\text{в}}},$$

де $[X]_{\text{орг}}$ та $[X]_{\text{в}}$ – концентрації компонента X в органічній та водній фазі після встановлення екстракційної рівноваги, відповідно.

Повноту екстракції характеризують ступенем екстракції **R** (фактором вилучення), %:

$$R = \frac{[X]_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C_{\text{в}}^0 V_{\text{в}}},$$

де $C_{\text{в}}^0$ – концентрація компонента X у водній фазі до екстракції.

Величини R та D пов'язані між собою рівняннями:

$$R = \frac{1000}{D + (V_{\text{в}} / V_{\text{орг}})} 100,$$

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{орг}}}.$$

Ступінь екстракції **R** (%) залежить від значення коефіцієнта розподілу **D** та співвідношення об'ємів водної та органічної фаз. При практично повній екстракції ($R \geq 99\%$) коефіцієнт концентрування дорівнює співвідношенню об'ємів водної та органічної фаз.

Сорбція. Концентрування проводять на тонко подрібнених молекулярних та іонообмінних сорбентах за статичних або динамічних умов. При концентруванні за статичних умов до проби у стакані або колбі додають сорбент і перемішують впродовж певного часу. Сорбцію здійснюють з якомога більшого об'єму розчину, сорбент відокремлюють і десорбують визначуваний компонент, обробляючи його малим об'ємом елюенту (водним розчином певного реагенту, кислотою, лугом або органічним розчинником).

При концентруванні за динамічних умов через заповнену сорбентом колонку (скляну трубку висотою, наприклад 10...15 см, а діаметром 6...8 мм,) пропускають досліджувану пробу зі швидкістю кілька мл/хв. Колонку промивають водою або іншим придатним розчинником і десорбують визначуваний компонент невеликим об'ємом елюенту.

Для сорбційного концентрування молекулярних сполук використовують силікагель, оксид алюмінію або активоване вугілля. Для сорбції катіонів та аніонів застосовують іонообмінні адсорбенти – катіоніти та аніоніти.

2.4.2 Точність

За точністю метод спектрофотометрії вигідно відрізняється від усіх інших без виключень фізико-хімічних та фізичних методів аналізу, оскільки похибка визначення концентрації мікрокомпоненту в переважній більшості методик не перевищує 5 %.

Точність спектрофотометричної, як і будь-якої іншої методики, є її комплексною оцінкою, що включає у себе дві окремі характеристики.

Правильність результату. Для оцінювання цього параметра порівнюють отриманий за даною методикою результат з істинним або з тим результатом, що приймають за істинний.

Як відомо, правильність результатів визначення за даною методикою характеризують абсолютною та відносною похибками, які розраховують за формулами:

$$D = \chi_{\text{експ}} - \chi_{\text{іст}},$$

$$\text{відносна похибка } \% = \frac{\chi_{\text{експ}} - \chi_{\text{іст}}}{\chi_{\text{іст}}} 100,$$

де **D** – абсолютна похибка,

$\chi_{\text{експ}}$ та $\chi_{\text{іст}}$ – експериментально отримане значення та істинне відповідно.

Слід зауважити, що абсолютна похибка має знак, тобто у випадку завищеного значення буде мати знак «+», а у випадку заниженого значення – «-».

При проведенні спектрофотометричних визначень отримують серію експериментальних даних, а отриманий результат усереднюють. У такому випадку правильність визначення характеризують відхиленням середнього значення отриманого вмісту від істинного:

$$D = \bar{\chi} - \chi_{\text{іст}},$$

$$\text{відносна похибка } \% = \frac{\bar{\chi} - \chi_{\text{іст}}}{\chi_{\text{іст}}} 100.$$

Повторюваність результату. Оцінюють повторюваність результатів методики, порівнюючи між собою виключно результати визначення аналіту, отримані одним і тим же способом, тобто при використанні однієї і тієї ж методики. Таким чином, істинний вміст визначуваного компонента у зразку при оцінюванні повторюваності не враховують.

Відхилення результатів, отриманих при використанні однієї і тієї ж методики в межах однієї лабораторії, від середнього вмісту називають *збіжністю*. Відхилення результатів, отриманих з використанням однієї і тієї ж методики, однак у різних лабораторіях, від середнього вмісту називають *відтворюваністю*.

Розсіювання результатів відносно середнього оцінюють методами математичної статистики, як описано в підрозділі 1.5. Характеристиками є *дисперсія* (s^2), *стандартне відхилення* (s) та *відносне стандартне відхилення* (s_r), що розраховуються за відповідними формулами. Розраховують значення довірчого інтервалу, що характеризує відтворюваність результатів аналізування. В оптимальних умовах визначення мікрокомпонентів у переважній більшості спектрофотометричних методик відносне стандартне

відхилення лежить у межах 0,5...2,0 %. У методі диференційної спектрофотометрії відносне стандартне відхилення не перевищує 0,2...0,5 %.

Точність методики характеризують двома параметрами: *правильністю та повторюваністю*. Так, наприклад, методика може мати задовільну повторюваність, однак при цьому отриманий результат аналізування може бути далеким від істинного вмісту аналіту в зразку. Це означає, що правильність методики є незадовільною. Незадовільна правильність може бути обумовлена наявністю завеликої систематичної похибки, що зазвичай пов'язана з індивідуальними помилками експериментатора (не чітке дотримання умов проведення експерименту, помилки, що виникли під час пробо підготовки тощо), інструментальними помилками (помилковими показами приладів, зокрема невірними об'ємами давно каліброваного мірного посуду, нестабільною роботою приладів, що використовують для вимірювання поглинання), похибками методу або їх комбінаціями. І навпаки, при незадовільній повторюваності результатів середнє значення може бути дуже близьким до істинного, що відповідає задовільній правильності.

Правильність спектрофотометричної методики контролюють способами, які наведені нижче.

Метод «*введено – знайдено*» є одним їх найпростіших способів контролю правильності спектрофотометричної методики. Суть методу полягає у тому, що до розчину додають певну точно виміряну кількість (добавку) стандартного розчину аналіту. Далі вміст аналіту в розчині визначають одним з відомих способів, наприклад методом градуювального графіка або добавок. Правильність методики характеризують відхиленням експериментально отриманого значення від теоретичного.

Аналіз стандартного зразка за допомогою спектрофотометричної методики є одним з найбільш досконалих способів контролю її правильності. Стандартним називають зразок, вміст компонента в якому встановлено дуже точно з використанням методик держстандарту. Крім того, такий зразок має паспорт, у якому документально зафіксовано вміст усіх компонентів. Обмеженням способу контролю правильності методики з використанням стандартного зразка є відносно висока вартість самих стандартних зразків окремих аналітів або їх відсутність (як от у випадку зразків природних чи біологічних об'єктів), що обумовлено складністю та непередбачуваністю їхнього якісного та кількісного складу.

Визначення аналіту у зразку *принципово іншим методом* є одним з найбільш застосовних у практиці аналізування. Для того щоб оцінити правильність спектрофотометричної методики проводять визначення аналіту у зразку паралельно, наприклад, електрохімічним методом, методом атомної абсорбції тощо. Результати визначення аналіту рекомендують порівняти з результатами визначення аналіту за рекомендованою ДЕСТ методикою.

Загальна похибка методики аналізу складається з усіх похибок, що внесені на окремих її стадіях, зокрема при пробовідборі, розчиненні проби, концентруванні та розділенні елементів, а також при вимірюванні оптичної густини розчину.

Зазвичай похибки, що виникають при вимірюванні світлопоглинання розчинів є значно меншими, ніж ті, що вносяться при проведенні хімічних операцій. У деяких методиках протікання кольорових реакцій погано відтворюється. В інших методиках утворений забарвлений продукт є нестабільним у часі, що призводить до значних похибок у разі навіть незначного відхилення від оптимальних умов проведення реакції. Деякі системи є дуже чутливими навіть до невеликих коливань температури ($\Delta t = 3 \dots 5 \text{ }^\circ\text{C}$) або рН розчину. Похибки також можуть бути спричинені протіканням конкурентних реакцій або зміною іонної сили розчину.

Відносна похибка визначення концентрації у спектрофотометрії складається з відносних похибок величин, що входять до розрахункової формули (закон Бугера – Ламберта – Бера):

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta \ell}{\ell},$$

де ΔC , ΔA , Δk та $\Delta \ell$ – відносні похибки визначення відповідних величин (концентрації розчину, коефіцієнта поглинання та товщини кювети).

При дотриманні усіх оптимальних умов найбільшим є внесок першого з доданків, а саме похибки вимірювання оптичної густини розчину. При маленьких оптичних густинах відносна похибка отриманого результату є значною, оскільки абсолютна похибка є співмірною з самим вимірюваним значенням.

При такому способі вимірювання A , коли розчин порівняння не містить визначуваної речовини (абсолютний спосіб вимірювання оптичної густини розчину), похибка вимірювання концентрації може бути розрахована за формулою Туаймена – Лотіана

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \Delta T}{AT} = \frac{0,434 \Delta T}{A \cdot 10^{-A}},$$

де ΔT – абсолютна похибка вимірювання пропускання.

Для виведення формули скористаємося рівнянням

$$A = -\lg T.$$

При диференціюванні та переході до нормальних логарифмів ($0,434 = \lg e$) матимемо:

$$dA = \frac{-0,434 dT}{T}.$$

Поділимо це рівняння на $A = -\lg T$ і отримаємо такий вираз

$$\frac{dA}{A} = \frac{0,434dT}{T \lg T}, \text{ або } \frac{dA}{A} = \frac{0,434dT}{TA}$$

Видно, що похибка визначення оптичної густини розчину залежить від величини T . Причому, абсолютна похибка вимірювання T (ΔT) для серії розчинів не перевищує $\pm 0,005$ або $\pm 0,5\%$ (як правило для окремого приладу за ΔT приймають відношення подвоєного середнього відхилення результатів при повторному вимірюванні пропускання одного і того ж розчину до оптичної густини розчину).

За умови, що $\Delta T = \text{const}$, значення $\frac{\Delta C}{C}$, як і відповідне йому значення $\frac{\Delta A}{A}$, є мінімальним при $A = 0,434$ ($T = 36,8\%$). При такому T функція $T = \frac{I_1}{I_0}$ проходить через мінімум. Якщо значення вимірюваних A лежить у межах від 0,15 до 0,80, відносна похибка вимірювання оптичної густини і, відповідно, не перевищує 2%, що відповідає вимогам, які висуваються для цілей мікроаналізу. При дуже малих значеннях A ($\leq 0,1$) та особливо дуже великих ($\geq 1,0$) похибка визначення концентрації зростає.

При спектрофотометричному визначенні високих концентрацій речовин, тобто у разі фотометрування інтенсивно забарвлених розчинів, абсолютна похибка вимірювання оптичної густини різко зростає. Причина такого явища у дуже малій інтенсивності світлового потоку, що проходить крізь інтенсивно поглинаюче середовище (сильно забарвлений розчин). У такому випадку навіть незначні кількості стороннього світла можуть значно спотворити значення оптичної густини розчину, а відповідно до цього, і значення концентрації визначуваної речовини. Так, наприклад, значенням оптичної густини, що дорівнюють 2,0 і 3,0, відповідають пропускання світла 1 та 0,1% відповідно. Тобто, зміна концентрації аналіту на 50% відповідає зменшенню пропускання всього на 0,9%.

У сучасних спектрофотометрах з цифровою реєстрацією з достатньою точністю реєструється оптична густина до 2,0 відн. од.

Для зменшення похибки вимірювання оптичної густини інтенсивно забарвлених розчинів використовують методи **диференційної абсорбційної спектрофотометрії**. В основу таких методів покладено вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину проти розчину порівняння, що також містить визначувану речовину і має власне забарвлення. Концентрація визначуваної речовини у розчині порівняння може бути більшою або меншою, аніж у досліджуваному розчині. Відповідно до того, який розчин порівняння використовують, він має свою окрему специфіку та назву (метод високого поглинання, метод максимальної точності, метод низького поглинання тощо). Найбільш поширеним є метод високого поглинання

($A \geq 2,0$). Як розчин порівняння використовують розчин з концентрацією аналізу дещо меншою аніж у досліджуваному. При такому способі детектування значення оптичної густини досліджуваного розчину буде меншим порівняно із тим, що було б отримано при використанні «традиційного» (без додавання аналізу) холостого розчину або води (розчинника). Унаслідок зменшення оптичної густини розчину зменшується і похибка при її вимірюванні.

Згідно із законом Бугера – Ламберта – Бера

$$A_{\text{відн}} = A_x - A_0 = k \ell (C_x - C_0),$$

де $A_{\text{відн}}$ – оптична густина, виміряна проти розчину порівняння з концентрацією аналізу,

C_0 , A_0 і A_x – оптичні густини розчину порівняння і досліджуваного розчину, що виміряні проти розчинника.

Для диференційного способу вимірювання світлопоглинання використовують також формулу Туаймена – Лотіана

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \Delta T}{T A_x} = \frac{0,434 \Delta T}{(A_{\text{відн}} + A_0) 10^{-A_{\text{відн}}}} = \frac{0,434 \Delta T}{(A_{\text{відн}} + k \ell C_0) 10^{-A_{\text{відн}}}}.$$

Як розчин порівняння при використанні методу високого поглинання, як правило, використовують перший розчин градувальної серії. За результатами вимірювання оптичної густини розчинів серії (A_i) для кожного з розчинів (крім першого) розраховують значення факторів перерахунку (F_i) за формулою

$$F_i = \frac{C_i - C_1}{A_i} = \frac{\Delta C_i}{A_i},$$

де C_i та C_1 – концентрація визначуваної речовини в i -му та першому розчинах відповідно,

A_x – оптична густина розчину аналізу проти розчину порівняння.

Концентрацію аналізу у розчині (C_x) розраховують за формулою

$$C_x = \bar{F} A_x + C_1,$$

де $\bar{F}$ – середнє арифметичне значення фактора,

A_x – оптична густина розчину,

C_1 – концентрація елементу в розчині порівняння, мг/л.

Слід зважати на інструментальні обмеження методів диференційної спектрофотометрії, що зумовлені необхідністю налаштування приладів, зокрема збільшення щілини монохроматора. У випадку не досить високої якості монохроматора неминучими є похибки, що обумовлені впливом розсіяного випромінювання.

2.4.3 Вибірковість

Визначення одного аналіту в присутності іншого можливе, якщо методика характеризується задовільною вибірковістю. Для оцінювання вибіркової методики досліджують вплив сторонніх компонентів при концентрації аналіту, що відповідає початку, середині та кінцю градувального графіка. Дослідження заважаючого впливу проводять при співвідношенні

$$C_{\text{стор}} / C_{\text{визн}} = 0,1 - 1000,$$

де $C_{\text{стор}}$ та $C_{\text{визн}}$ – концентрації стороннього та визначуваного компонентів відповідно.

Критерієм заважаючого впливу за рекомендаціями ІЮПАК є збільшення стандартного відхилення сигналу у присутності стороннього компонента (S_y) у 2...3 рази порівняно зі стандартним відхиленням сигналу за відсутності стороннього компонента (S_A): $S_y \div 2S_A - 3S_A$. Величину стандартного відхилення сигналу розраховують з використанням методів математичної статистики.

Дещо простішим є інший спосіб розрахунку критерію стороннього впливу на основі вимірювання оптичної густини розчину з визначуваним компонентом у присутності стороннього компонента (A') та за його відсутності (A). Вважають, що сторонній компонент не заважає визначенню аналіту, якщо в його присутності оптична густина розчину змінюється менш ніж на 10 %:

$$\frac{|A' - A|}{A} = 0,01 - 0,10$$

За наявності більших відхилень методика вважається не придатною для застосування. Для зменшення стороннього впливу, розроблено цілу низку дієвих способів.

На сьогодні в арсеналі аналітичної хімії є різні **способи поліпшення** вибіркової методики, які можуть бути успішно використані при визначенні аналітів різної природи. Деякі з них зарекомендували себе як дуже ефективні також і в спектрофотометрії. Кожен із перелічених нижче способів має свої переваги і недоліки.

Спектрофотометричні реагенти зазвичай реагують не лише із визначуваним компонентом, а і з присутніми у розчині сторонніми речовинами. Поліпшити вибірковість можна шляхом створення специфічних умов фотометричної реакції одним з наведених нижче способів.

Одним із найпростіших способів створення специфічних умов аналітичної реакції є **обмеження концентрації** реагенту у розчині. Регулюючи вміст реагенту в реакційній суміші, можна створити умови, за яких лише визначуваний компонент утворює забарвлений продукт.

Іншим способом створення специфічних умов реакції є застосування **маскування сторонніх компонентів**. Найчастіше маскування здійснюють, зв'язуючи сторонні іони у комплексні сполуки, спектри яких не перекриваються зі спектрами поглинання розчину аналіту. До того ж маскуючий агент не повинен руйнувати аналітичну форму визначуваного компонента. Для зв'язування катіонів металів використовують ліганди як неорганічної природи, зокрема флуорид, сульфат, аміак, роданід, ціанід тощо так і органічні речовини — цитрат, тартрат, оксалат, ацетат, аміни, ЕДТА тощо.

Досить ефективним прийомом маскування у спектрофотометрії є зміна ступеня окиснення стороннього елемента, що зазвичай супроводжується зміною його хімічних властивостей, зокрема здатності до комплексоутворення, чи спектральних характеристик продукту реакції. Так, наприклад, при спектрофотометричному визначенні молібдену тіоціанатним методом введення відновника до реакційної суміші усуває сторонній вплив феруму (III) завдяки його відновленню до феруму (II), який не утворює забарвлених сполук із тіоціанатом.

У випадку стороннього впливу кількох компонентів найбільш вживаним є **графічний метод добавок**. Суть його полягає у такому. Готують серію розчинів шляхом додавання до аліквотних частин досліджуваного розчину (однакового об'єму!) різних об'ємів стандартного розчину аналіту. До кожного розчину додають усі необхідні (згідно з методикою) компоненти і реєструють оптичну густину. Будують залежність (рис. 1.23) оптичної густини розчину від вмісту доданого аналіту (добавки).

Отриману пряму продовжують до перетину із віссю абсцис. Значення (за модулем) абсциси точки перетину експериментально отриманої прямої з віссю концентрацій (C_x на рис. 2.23) дорівнює концентрації аналіту у розчині аліквоти.

Однією з важливих переваг графічного методу добавок є можливість усунення таким способом стороннього впливу матриці, компоненти якої є невідомими та непередбачуваними, а їхній вміст не визначений. Так, наприклад, графічний метод добавок є незамінним при спектрофотометричному визначенні компонентів природних вод та витяжок з ґрунтів.

Для одночасного визначення кількох компонентів суміші без їх попереднього розділення запропоновано так звані абсолютні фотометричні методи аналізу, а саме методи двохвильової та похідної спектрофотометрії. Обидва методи базуються на застосуванні законів Бугера – Ламберта – Бера та адитивності оптичних густин.

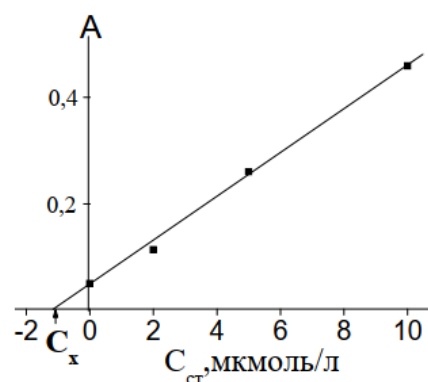


Рисунок 2.23 – Графічний варіант обробки результатів, отриманих за методом добавок

Метод двовильової спектрофотометрії застосовують для визначення компонентів суміші у тому випадку, якщо оптично активні форми обох компонентів суттєво розрізняються за оптичними характеристиками.

Оптична густина суміші речовин, які поглинають ЕМВ із довжиною хвилі λ і не взаємодіють одна з одною (A^λ), розраховується за законом адитивності оптичних густин. В основу кількісного аналізу суміші двох речовин з коефіцієнтами поглинання k_A та k_B покладено вимірювання світлопоглинання розчину при двох довжинах хвиль λ_1 та λ_2 (їх називають аналітичними) та таке розв'язання системи двох рівнянь:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = k_A^{\lambda_1} C_A \ell + k_B^{\lambda_1} C_B \ell \\ A^{\lambda_2} = k_A^{\lambda_2} C_A \ell + k_B^{\lambda_2} C_B \ell \end{cases}$$

де A і B – компоненти суміші,

k_A та k_B – питомі коефіцієнти поглинання компонентів суміші ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$),
 C_A та C_B – концентрації речовин (мг/л).

Важливим моментом є правильний вибір аналітичних довжин хвиль. Якщо спектри поглинання компонентів суміші суттєво різняться, вибирають λ_1 в максимумі поглинання одного з компонентів (з якомога більшим значенням k), а λ_2 – на ділянці спектра, де цей компонент практично не поглинає. Якщо смуги поглинання перекриваються, вибирають λ_1 та λ_2 , при яких $k_A^{\lambda_1} - k_B^{\lambda_1}$ та $k_A^{\lambda_2} - k_B^{\lambda_2}$ є максимальними. Значення λ_1 та λ_2 можуть не співпадати з максимумами поглинання речовин. Відносна похибка визначення концентрації компонентів суміші буде мінімальною, якщо при вибраних аналітичних довжинах хвиль значення A^{λ_1} і A^{λ_2} лежатимуть у межах 0,1...1,0. Метод широко використовують при визначенні барвників у заводських лабораторіях з метою контролю процесу фарбування, наприклад, тканин.

Метод похідної спектрофотометрії базується на використанні диференціювання за довжиною хвилі λ . Графічне зображення залежності $dA/d\lambda$ від λ має два екстремуми: максимум, який відповідає максимальному зростанню оптичної густини, та мінімум, який відповідає максимальному зменшенню оптичної густини; в максимумі поглинання речовини $dA/d\lambda = 0$.

За законом Бугера – Ламберта – Бера оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації речовини. Така ж прямо пропорційна залежність від концентрації справедлива і для $dA/d\lambda$:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C \frac{d\varepsilon}{d\lambda}.$$

Закон адитивності справедливий як для оптичних густин, так і для їх похідних. У випадку двокомпонентної системи ($X + Y$) маємо:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C_A \frac{d\varepsilon_X}{d\lambda} + C_B \frac{d\varepsilon_Y}{d\lambda},$$

де C_A та C_B – концентрації компонентів суміші, моль/л,
 ε_X та ε_Y – молярні коефіцієнти поглинання X та Y відповідно.

Для визначення одного із компонентів у присутності іншого вибирають таку довжину хвилі, при якій $dA / d\lambda$ для іншого компонента дорівнює «0» (в області екстремуму в спектрі цього компонента), і навпаки. При цьому один з доданків перетворюється на нуль і величина $dA / d\lambda$ залежить від концентрації лише одного з компонентів. Як аналітичний відгук у методі похідної спектрофотометрії використовують величину похідної спектрофотометрії, яка придатна для визначення кількох $\frac{dA}{d\lambda}$. Метод компонентів у розчині навіть за таких умов, коли спектри поглинання продуктів їх взаємодії з реагентом суттєво перекриваються.

2.5 Методи молекулярного емісійного аналізування

Флуориметричний (люмінесцентний аналіз) завдяки високій чутливості широко застосовується у біохімічних дослідженнях, клінічній хімії, аналізуванні слідових кількостей токсичних і вибухонебезпечних речовин. В основі методу лежить здатність молекул речовини частину поглинутої енергії електромагнітного випромінювання випромінювати у вигляді світла в УФ- або видимому спектральному діапазоні.

Залежно від типу енергії збудження розрізняють кілька видів люмінесценції (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Види люмінесценції залежно від енергії збудження

№	Енергія збудження речовини	Тип люмінесценції
1	Теплова	Кондолюмінесценція
2	Механічної деформації	Тріболюмінесценція
3	Електрична	Електролюмінесценція
4	Катодних променів	Катодолюмінесценція
5	Рентгенівських променів	Рентгенофлуоресценція
6	УФ / Видимого світла	Фотолюмінесценція (флуоресценція та фосфоресценція)
7	Хімічної реакції	Хемілюмінесценція
8	Біохімічної реакції	Біохемілюмінесценція
9	Електрохімічної реакції	Електрохемілюмінесценція

Найширше в аналітичній практиці використовуються 5 видів люмінесценції, а саме: рентгенофлуоресценція, флуоресценція, хемілюмінесценція, біохемілюмінесценція і електрохемілюмінесценція, – які покладено в основу відповідно атомно-емісійного рентгенофлуоресцентного методу і молекулярно-емісійних: люмінесцентного, хемілюмінесцентного, біохемілюмінесцентного і електрохемілюмінесцентного методів аналізу. Останні три методи відносять до кінетичних, тому в цьому розділі вони не будуть розглядатись. Основну увагу буде приділено методу, що базується на фотолюмінесценції.

Фотолюмінесценція – це світіння молекул, що виникає внаслідок електронних переходів, що відбуваються при поверненні опроміненої електромагнітним випромінюванням молекули із збудженого енергетичного стану в основний. До фотолюмінесценції відносять флуоресценцію (або люмінесценцію у вузькому розумінні) і фосфоресценцію. Природу виникнення флуоресценції і фосфоресценції наглядно демонструє діаграма енергетичних рівнів Яблонського (рис. 2.24).

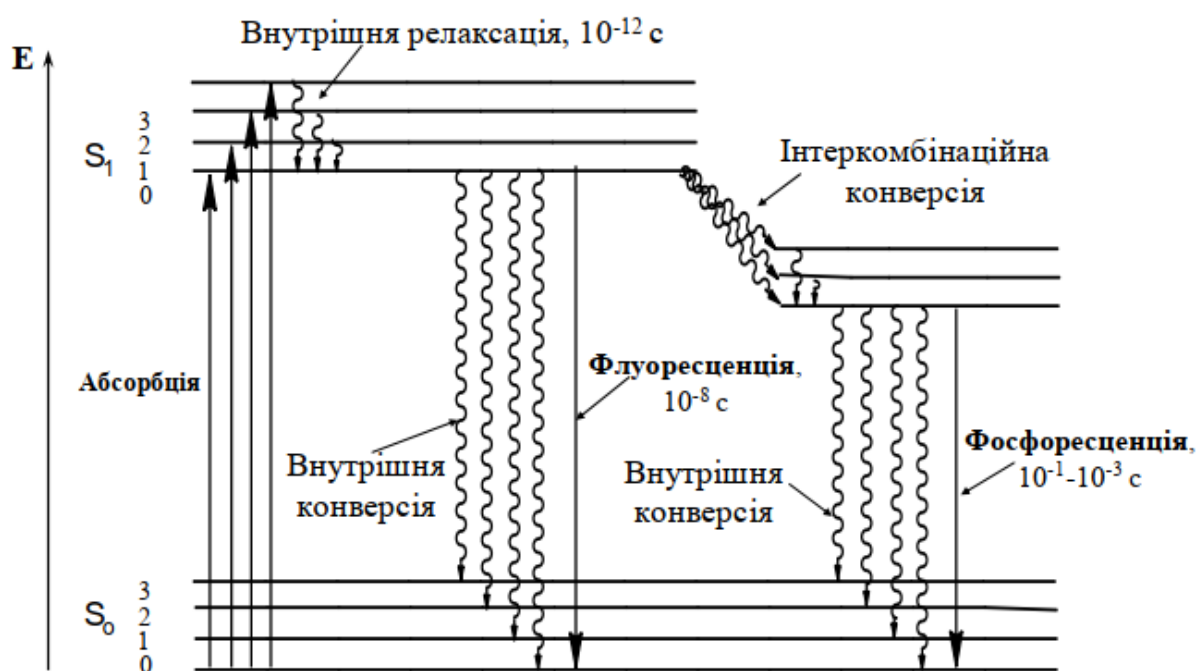


Рисунок 2.24 – Діаграма Яблонського, що схематично відображає енергетичні переходи між основним і збудженим енергетичними коливальними рівнями молекули

При поглинанні (за 10^{-15} с) електромагнітного випромінювання (УФ або видимого світла) молекули більшості органічних сполук, що за кімнатної температури перебувають на найнижчому підрівні основного стану (S_0), переходять на будь-який підрівень першого або більш високого збудженого стану (S_1 , S_2 , ...). Основний стан молекул (S_0), як правило, є синглетним. Для такого стану характерним є те, що всі електрони є спареними, вони розташовані на одній молекулярній орбіталі та мають протилежні спіни. Отже, загальний spin дорівнює 0, а мультиплетність відповідно $m = 2S + 1 = 1$ (рис. 2.25).

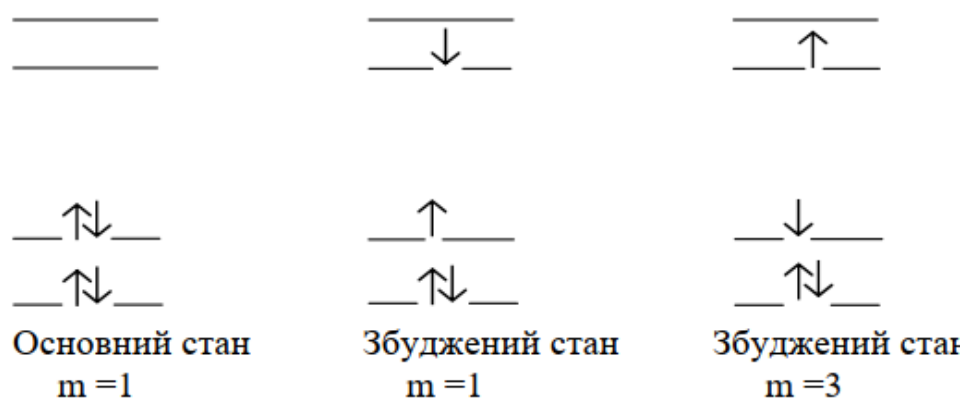


Рисунок 2.25– Конфігурація спінів електронів у синглетному і триплетному стані

Для молекул в конденсованому стані характерна швидка (за 10^{-12} с) внутрішня релаксація – перехід молекул з будь-якого підрівня збудженого стану на найнижчий його підрівень (S_{01}). Збуджені молекули швидко втрачають більшу частину поглинутої енергії внаслідок зіткнення з іншими молекулами речовини або розчинника, переходячи при цьому на будь-який підрівень основного енергетичного стану. Таке явище називається **внутрішньою конверсією**. Частина ж енергії випромінюється у вигляді світла (як правило, випромінювання завершується за $10^{-9} \dots 10^{-6}$ с). Оскільки випромінювання відбувається з найнижчого підрівня збудженого стану (S_{01}), спектр випромінювання (люмінесценції) не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла (правило Каши). Енергетичні переходи молекули зі збудженого стану в основний без зміни спіну електрону називаються синглет-синглетними, а випромінювання, яке викликане такими переходами, називається флуоресценцією (або просто люмінесценцією). Затухання люмінесценції описується рівнянням

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

де I_0 й I – відповідно початкова інтенсивність люмінесценції і інтенсивність випромінювання на момент часу t ,

τ – час життя збудженого стану (закон затухання).

Оскільки час життя збудженого стану дуже короткий, флуоресценція зникає зразу після припинення опромінення розчину речовини.

Під дією зовнішніх або внутрішніх факторів спін електрону збудженої молекули може змінитись на протилежний (рис. 2.25.), молекула при цьому із першого збудженого стану перейде у триплетний стан. Таке явище називається *інтеркомбінаційною конверсією* (рис. 2.24). При поверненні в основний енергетичний стан молекула втрачає енергію за безвипромінювальним механізмом (внаслідок внутрішньої конверсії), або у вигляді

світла. Випромінювання, обумовлене триплет-синглетними енергетичними переходами при поверненні молекули із збудженого стану в основний, називається *фосфоресценцією*. Оскільки переходи між станами різної мультиплетності заборонено, час життя T_1 ($\geq 10^{-4}$ с) значно перевищує час життя S_1 . За такий проміжок часу збуджені молекули речовини втрачають енергію внаслідок зіткнення з іншими молекулами та молекулами розчинника. Цим пояснюється той факт, що в розчині фосфоресценція не спостерігається. Саме через це фосфоресценція знайшла менш широке застосування в аналітичній хімії. Для отримання фосфоресценції зразки заморожують, охолоджуючи їх до температури рідкого азоту (при цьому процеси зіткнення молекул зводяться до мінімуму), або адсорбують на твердому носії. Водночас тривала фосфоресценція характерна для багатьох неорганічних мінералів (табл. 2.6).

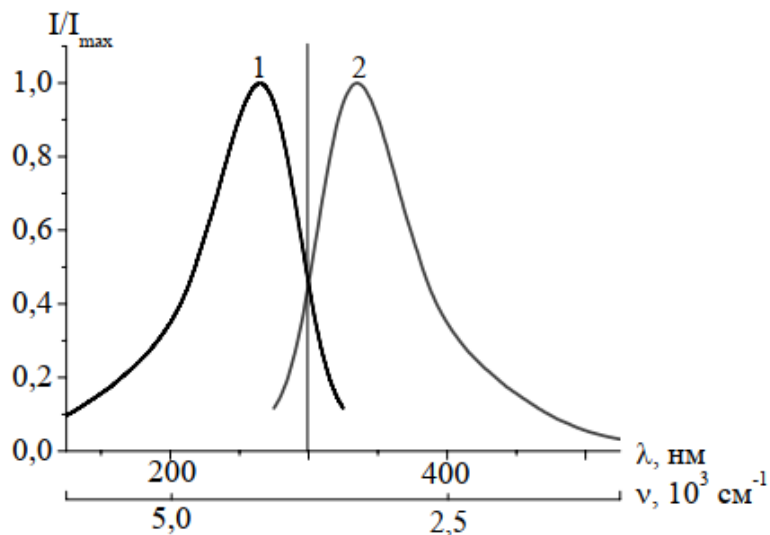
Таблиця 2.6 – Фосфоресценція деяких природних мінералів

Номер	Мінерал	Колір люмінесценції
1	Кальцит	Червоний
2	Мінерали з ураном	Зелений
3	Циркон	Жовтий (коричневий)
4	Природний шеєліт	Яскраво блакитний
5	Корунд	Малиновий
6	Опал	Блакитний
7	Топаз	Зелений

2.5.1 Будова молекул і флуоресценція

Залежність інтенсивності флуоресценції від довжини хвилі збуджуючого світла називається спектром збудження, а залежність інтенсивності флуоресценції від довжини хвилі випромінювання називається спектром флуоресценції. Типові спектри збудження і флуоресценції наведено на рисунку 2.26.

Оскільки між енергією фотона та довжиною хвилі існує обернено пропорційна залежність, довжина хвилі випромінювання (λ^{em}) більша, аніж довжина хвилі збуджуючого (поглинутого) світла (λ^{ex}). Через це спектр флуоресценції та його максимум зміщений відносно спектра збудження і його максимуму батохромно (закон *Стокса – Ломмеля*). Величини $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}^{\text{em}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$ або $\Delta\nu = \nu_{\text{max}}^{\text{em}} - \nu_{\text{max}}^{\text{ex}}$ називають Стоксовим зсувом. Таке зміщення у спектрі обумовлено втратою частини енергії, яка поглинулась молекулою, на безвипромінювальні переходи.



1 – збудження; 2 – флуоресценції

Рисунок 2.26 – Типові нормовані спектри

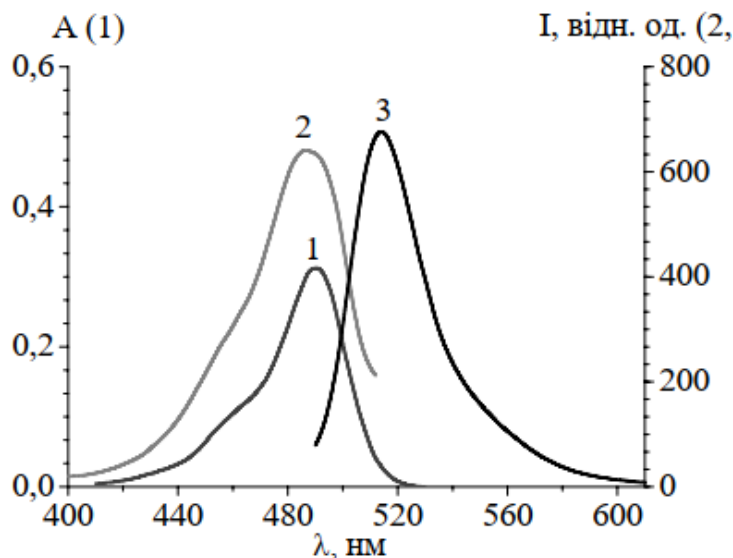
Для великих за розміром органічних молекул виконується *правило дзеркальної симетрії В. А. Льовишина*: побудовані у функції хвильових чисел спектри збудження і флуоресценції є дзеркально симетричними відносно перпендикуляру, що проведений через точку їх перетину на рисунку 2.26. На рисунку 2.26 видно, що молекули, які здатні випромінювати у видимому діапазоні спектра, мають поглинати при довжині хвилі ≥ 300 нм. Виходячи з рівняння $E = h \cdot c \cdot N_A / \lambda$ (де h – стала Планка, c – швидкість світла, N_A – число Авогадро), легко показати, що енергія збудження таких речовин не повинна перевищує 100 ккал/моль (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Поглинання і люмінесценція речовин залежно від їхньої будови

Речовина	$E_{\text{збудження}},$ ккал/моль	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}},$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}},$ нм
Етан	180	155	Відсутня
Етилен	150	190	Відсутня
Бутадієн	129	217	Відсутня
Бензол		255	254...310
п-Нітроанілін		318	323...407

$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}, \lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ – довжини хвиль при максимальному поглинанні і максимальному випромінювання світла.

До таких речовин належать сполуки, молекули яких містять ланцюги спряження. Це, як правило, ароматичні та гетероциклічні сполуки, що містять у своєму складі ще й електродонорні та (або) електроноакцепторні групи. На рисунку 2.27 наведено спектри поглинання, збудження і випромінювання флуоресцеїну.



1 – поглинання; 2 – збудження; 3 – флуоресценції
Рисунок 2.27 – Спектри розчину флуоресцеїну

Присутність ланцюгів спряження в молекулі речовини є необхідною, але не достатньою умовою для наявності люмінесцентних властивостей у речовині. Так фенолфталейн, формулу якого наведено на рисунку 2.28, не має власної люмінесценції.

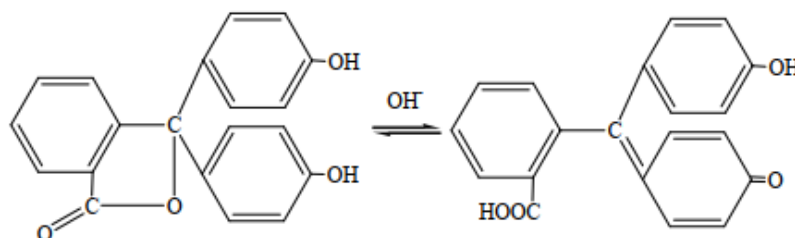
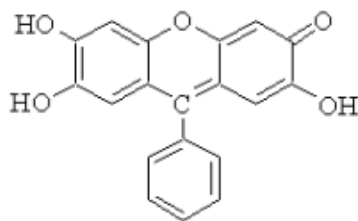


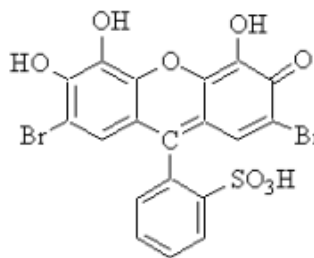
Рисунок 2.28 – Протолітичні форми фенолфталейну
у нейтральному і лужному розчинах

Це зумовлено такими причинами. Енергія молекули складається з енергії електронів, коливальної, оберальної і поступальної енергії, при цьому один вид енергії може перетворюватись на інший. Так, енергія збудження електронів може витрачатись, зокрема, на оберальну енергію. На рисунку 2,28 видно, що молекула фенолфталейну не є жорсткою. Її окремі фрагменти можуть обертатись, що супроводжується утворенням конфірмаційних ізомерів. Оскільки ізомеризація відбувається швидше, ніж випромінювання (10^{-10} с), а енергія ізомеризації нижча за енергію збудження таких молекул (становить 20 – 50 ккал / моль), то поглинута енергія, насамперед, витрачається на ізомеризацію і не випромінюється у вигляді світла. Флуоресценція у розчині для таких речовин не спостерігається.

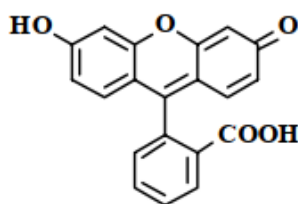
Для речовини, в молекулах якої окремі ланцюги спряження жорстко фіксовані (наприклад, коли молекула має компланарну будову), характерна інтенсивна люмінесценція. Нижче наведено формули деяких люмінесцентних індикаторів – органічних речовин, що випромінюють світло у видимому діапазоні і характеризуються відносно високим квантовим виходом.



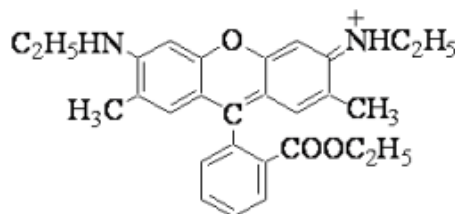
Фенілфлуорон



Бромпірогаловий червоний



Флуоресцеїн



Родамін 6Ж

Квантовий вихід флуоресценції (Φ) характеризує ефективність перетворення поглинутої (абсорбованої) енергії на енергію випромінювання. Він визначається як співвідношення кількості квантів флуоресцентного світла до кількості квантів світла, що поглинулось молекулою (є аналогом молярного коефіцієнта поглинання для хромофорів). Оскільки частина поглинутої енергії втрачається за безвипромінювальним механізмом, квантовий вихід, як правило, менший одиниці. Іншим параметром, що характеризує ефективність перетворення енергії збудження на енергію випромінювання, є енергетичний вихід, який визначається як співвідношення енергії флуоресцентного світла до енергії світла, що поглинулось молекулою. У короткохвильовій ділянці світла енергетичний вихід зростає із збільшенням довжини хвилі опромінення (закон С. І. Вавілова).

Люмінесцентні методи можна розподілити на дві великі групи:

I. Титриметричні методи (хімічні) із застосуванням флуоресцентних індикаторів.

II. Методи флуоресцентної спектроскопії, які у свою чергу поділяють на 5 основних груп:

- методи визначення органічних та неорганічних речовин за їх власною люмінесценцією;
- методи визначення іонів металів із забудованою електронною оболонкою та перехідних металів у найвищому стійкому ступені окиснення;
- методи, що базуються на гасінні люмінесценції люмінесцентних індикаторів;

- методи визначення органічних речовин із застосуванням сенсibilізованої люмінесценції лантаноїдів;
- екстракційно-люмінесцентні методи;
- сорбційно-люмінесцентні методи.

Титриметричні методи із застосуванням флуоресцентних індикаторів. Флуоресцентні індикатори застосовуються практично в усіх титриметричних методах, а саме:

- кислотно-основного титрування;
- окисно-відновного титрування;
- осадження;
- комплексоутворення (комплексонометрії).

Як флуоресцентні індикатори використовують речовини із високим квантовим виходом, які змінюють люмінесцентні властивості поблизу або в точці еквівалентності. Точку кінця титрування визначають, як правило, за появою, зникненням люмінесценції або зміною її кольору. У таблиці 2.8 наведено приклади деяких кислотно-основних індикаторів та інтервал рН переходу кольору їхньої флуоресценції.

Таблиця 2.8 – Характеристика деяких кислотно-основних флуоресцентних індикаторів

Флуоресцентний індикатор	Інтервал рН переходу кольору флуоресценції	Флуоресценція
Саліцилова кислота	2,5...4,0	Немає – темно-синя
Еозин	2,5...4,5	Немає – жовто-зелена
2-Нафтіламін	2,8...4,4	Немає – фіолетова
1-Нафтіламін	3,4...4,8	Немає – синя
1-Нафтіламін	12,0...13,0	Синя – немає
Флуоресцеїн	4,0...5,0	Рожево-зелена – зелена
Хінін	3,8...6,1	Блакитна – фіолетова
Хінін	9,5...10,5	Фіолетова – немає
Акридин	4,8...6,6	Зелена – фіолетово-синя
Хромотропова кислота	6,0...7,0	Немає – синя
Морин	8,0...9,8	Немає – зелена

Особливістю титриметричних методів із застосуванням флуоресцентних індикаторів є те, що титрування здійснюють у темній кімнаті на титрувальному столику, який оснащено УФ-лампю (наприклад, ртутною). Порівняно із класичною фотометрією такі методи характеризуються більш високою точністю і чутливістю, завдяки тому, що око краще сприймає появу або зникнення світла, аніж зміну кольору звичайного індикатора. Крім того методи є придатними для аналізування каламутних і забарвлених розчинів.

Методи флуоресцентної спектроскопії. За власною люмінесценцією найчастіше визначають органічні речовини. Інтенсивною люмінесценцією характеризуються такі поліциклічні сполуки, як вітамін К, пурини, нуклеозиди і спряжені полієни типу вітаміну А, наркотичні речовини (кокаїн, морфін, берберін) тощо.

3,4-бензапірен (рис. 2.29) має виражені канцерогенні властивості і належить до сполук вищого класу небезпеки. Дія його обумовлена здатністю вбудовуватись між ланцюгами ДНК. До речі, у приміщенні, де палять, бензапірену міститься у десятки разів більше, ніж в екологічно небезпечних місцях – поблизу фабрик і заводів. Люмінесцентний метод надає змоги визначати 3,4-бензапірен з дуже високою чутливістю – на рівні 10 нг/л.

До основних недоліків цієї групи методів слід віднести недостатню вибірковість. Тому визначенню цих речовин передують розділення, наприклад хроматографічне. Широко відомі хроматографічні методи із флуоресцентним детектуванням.

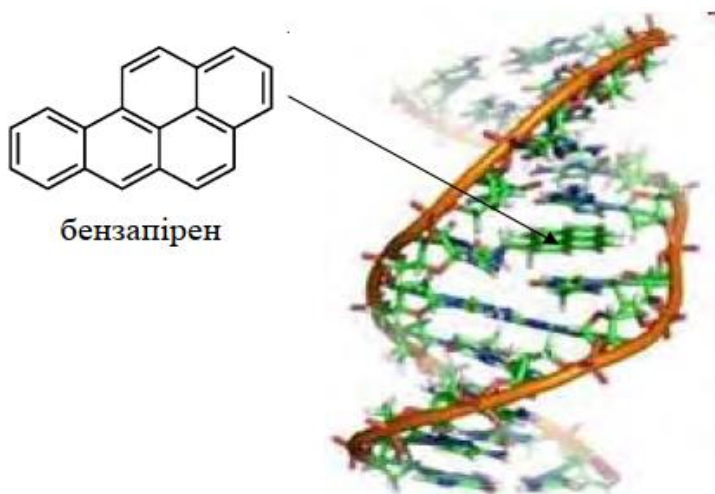


Рисунок 2.29 – Вплив 3,4-бензапірену на молекулу ДНК

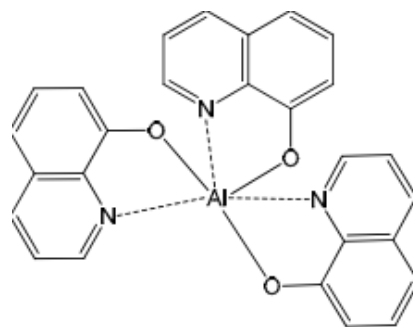
Серед неорганічних речовин власну люмінесценцією у розчині мають солі уранілу і лантанойдів (рис. 2.30), завдяки тому, що в їх атомах незаповнені *f*-електронні оболонки, які екрановані від розчинника заповненими *s*- і *d*-електронними оболонками. Люмінесцентний метод і на сьогодні є одним з найбільш чутливих для визначення урану в розчині.



Рисунок 2.30 – Люмінесценція водних розчинів комплексів європію, тербію, диспрозію і самарію при УФ-опроміненні світлом довжиною хвилі 365 нм

Методи визначення іонів металів із забудованою електронною оболонкою (наприклад, лужноземельні метали, алюміній, цирконій тощо) **та перехідних металів у найвищому стійкому ступені окиснення** (титан, станум та ін.) ґрунтуються на утворенні із флуоресцентними індикаторами комплексних сполук, що мають люмінесцентні властивості (*емпіричне правило Стевенса*).

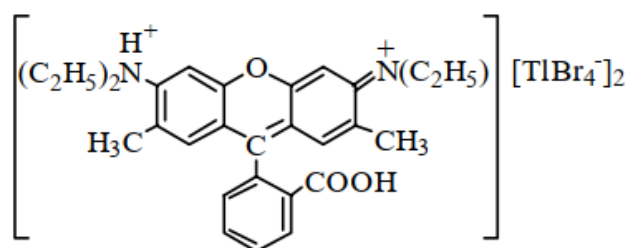
Так, алюміній визначають, вимірюючи флуоресценцію хлороформного екстракту його комплексу із оксихіноліном складу 1:3.



Методи, що базуються на гасінні флуоресценції люмінесцентних індикаторів. Іони перехідних металів утворюють із люмінесцентними індикаторами комплексні сполуки, що не мають флуоресцентних властивостей (друга частина емпіричного правила Стевенса). Отже, додавання до розчину індикатора розчину солі металу супроводжується пропорційним до збільшення концентрації металу у розчині зниженням інтенсивності флуоресценції індикатора. На цьому базуються люмінесцентні методи визначення іонів перехідних металів у розчині. Основним їх недоліком є низька вибірковість, обумовлена тим, що гасіння люмінесценції може бути викликано й багатьма іншими факторами (див. гасіння флуоресценції).

Екстракційно-люмінесцентні методи базуються на вимірюванні люмінесценції іонних асоціатів типу «флуоресцентний індикатор катіонного типу (наприклад, Родамін С) – аналіт в аніонній формі (наприклад, ацідокомплекс металу)» або «Аналіт у катіонній формі – флуоресцентний індикатор аніонного типу».

Так, одним із найбільш чутливих методів визначення талію (III) є люмінесцентний метод, що ґрунтується на вимірюванні флуоресценції хлороформного екстракту іонного асоціату, утвореного внаслідок взаємодії протонованої форми Родаміну С з TlBr_4^- . Межа виявлення талію цим методом становить 0,2 мкг / л.



2.5.2 Відповідність між концентрацією та інтенсивністю флуоресценції

У методі флуоресцентної спектроскопії як аналітичний сигнал використовують інтенсивність люмінесценції. Рівняння, що зв'язує інтенсивність люмінесценції із концентрацією визначуваної речовини і лежить в основі кількісної флуориметрії, було виведено на основі закону Бугера – Ламберта – Бера для розчинів, що слабо поглинають при довжині хвилі збуджуючого світла ($A \leq 0,01$), має вигляд

$$I = B\phi I_0 \varepsilon \ell C,$$

де B – стала величина,

ϕ – квантовий вихід речовини, що випромінює,

I_0 – інтенсивності збуджуючого світла,

ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання речовини,

ℓ – товщина кювети, см,

C – концентрація речовини у розчині, моль/л,

$\varepsilon \cdot \ell \cdot C$ – оптична густина розчину при довжині хвилі опромінення.

Видно, що при сталих інтенсивності збуджуючого світла і товщині кювети інтенсивність люмінесценції прямо пропорційна концентрації аналіту у розчині. При високих концентраціях речовини ($A \geq 0,01$) лінійна залежність «інтенсивність люмінесценції – концентрація аналіту» порушується внаслідок, так званого, ефекту внутрішнього фільтру, коли більшу частину енергії збуджуючого світла поглинає перший на його шляху шар розчину. Концентрація визначуваної речовини, що відповідає верхній межі лінійності градуовального графіку, називається «пороговою» концентрацією.

Порівняно із спектрофотометрією, метод флуориметрії характеризується вищою (на 1...2 порядки) чутливістю. Це обумовлено тим, що чутливість вимірювання флуоресценції в тисячі разів вища порівняно із вимірюванням оптичної густини. Це легко зрозуміти з такого прикладу. Вимірювання оптичної густини можна порівняти із визначенням маси капітана корабля шляхом зважування корабля без капітана та з капітаном на борту (оскільки в абсорбційній спектроскопії вимірюється різниця двох сигналів I_0 і I). У флуоресцентній спектроскопії «зважують» лише капітана. До того ж, для флуориметричних методів аналізу характерним є ширший діапазон визначуваних концентрацій. Утім, вибірковість методу є нижчою, що зумовлено явищем гасіння (зменшення квантового виходу) флуоресценції, зокрема в присутності кисню, нітрат-іону, деяких важких атомів, при підвищенні температури тощо. Для поліпшення вибіркової застосовуються ті ж самі методи, що й у спектрофотометрії.

2.5.3 Обладнання для проведення флуоресцентного аналізування

Як і в спектрофотометрії, для детектування флуоресценції використовують два типи приладів: флуориметр (аналог фотометру) і спектрофлуориметр (аналог спектрофотометру). Відмінність від спектрофотометричних приладів полягає у наявності двох окремих світлофільтрів (відповідно монохроматорів) збуджуючого світла і флуоресцентного світла та розміщенні детектора випромінювання під прямим кутом відносно потоку збуджуючого світла. При такому способі детектування збуджуюче світло не потрапляє на детектор. Схема простого флуориметра показана на рисунку 2.31. Як джерело УФ-випромінювання використовують ртутну лампу низького тиску (основні лінії випромінювання, А : 2537, 3650, 5200 (зелена), 5800 (жовта) і 7800 (червона)).

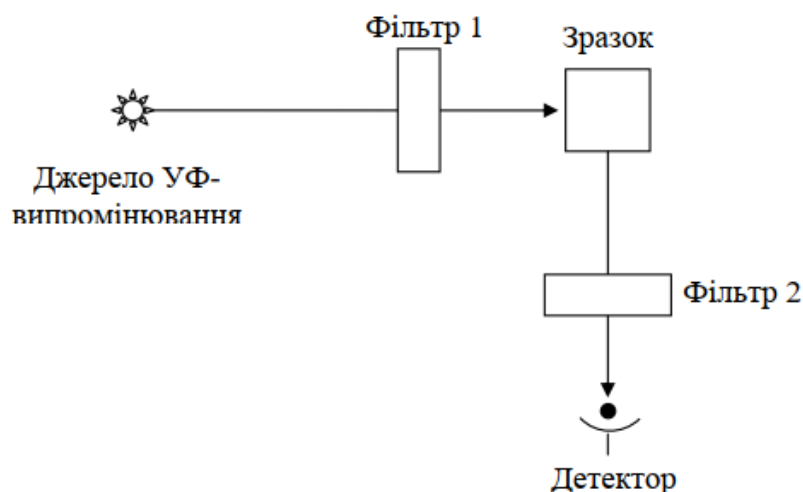


Рисунок 2.31 – Блок-схема простого флуориметра

Первинний фільтр (фільтр 1) пропускає випромінювання при довжині хвилі збудження молекули визначуваної речовини. Вторинний фільтр (фільтр 2) пропускає випромінювання флуоресценції, але не пропускає розсіяне випромінювання збудження.

У спектрофлуориметрах (рис. 2.32) як джерело збудження використовують ксенонові лампи високого тиску (джерело безперервного спектра випромінювання). Тиск у лампі становить 7 атм. при 25 °С і 35 атм. при робочій температурі вихідного випромінювання. Вимірювання також проводять під прямим кутом, але замість фільтрів прилад оснащено двома скануючими монохроматорами: один виділяє довжину хвилі збуджуючого світла, другий – флуоресценції.



Рисунок 2.32 – Вигляд сучасного спектрофлуориметра

Спектрофлуориметри, які оснащено джерелом безперервного спектра, надають змоги сканувати довжину хвилі збудження та флуоресценції. Оскільки інтенсивність флуоресценції залежить від довжини хвилі збудження (подібно спектру поглинання), під час роботи на приладі спочатку визначають довжину хвилі максимального збудження флуоресценції. Встановивши це значення довжини хвилі збудження (за допомогою спеціальної опції приладу), сканують за довжинами хвиль випромінювання та визначають довжину хвилі, при якій спостерігається максимальна флуоресценція досліджуваної сполуки. При скануванні цього спектра зазвичай спостерігається помилковий пік, який відповідає довжині хвилі збудженого випромінювання і обумовлений розсіюванням випромінювання. Оскільки звичайне скло поглинає УФ-світло, то у флуоресцентній спектроскопії використовують кювети з кварцового скла.

2.6 Інфрачервона спектрофотометрія

Інфрачервона (лат. *infra* – під) область електромагнітного випромінювання поділяється на ближню інфрачервону (довжина хвилі 750 нм – 2 мкм), власне інфрачервону (2...25 мкм) і дальню інфрачервону (25...600 мкм) області.

Для асиметричних молекул, які складаються з n атомів, згідно з теорією молекулярних коливань, може бути $3n - 6$ нормальних коливань (руху атомів молекули, при якому вони одночасно проходять положення рівноваги), з яких $2n - 5$ приводять до деформації зв'язків і $n - 1$ – до їх розтягування. На рисунку 2.33 ці коливання наведені для молекули вуглекислого газу (CO_2).

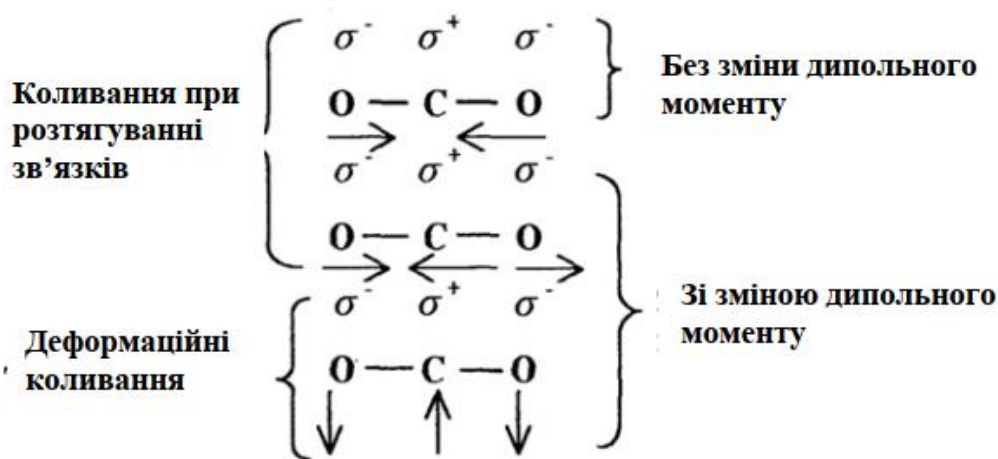


Рисунок 2.33 – Можливі типи коливань атомів у молекулі CO_2

Коливання атомів у складі молекули, які супроводжуються зміною дипольного моменту (зміщенням заряду), мають особисті резонансні частоти поглинання в інфрачервоній області (ІЧ-області). Інші коливання реєструються за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання (рамановської спектроскопії).

Найпоширенішою ІЧ-областю для визначення структури речовин, просторової конформації і аналізування структурних ізомерів молекул є область з довжиною хвиль $1 \dots 25$ мкм. В ІЧ-спектрометрії використовують, як правило, значення частот (хвильові числа), величина яких обернена до довжинам хвиль ($\nu = 1 / \lambda$). Діапазон хвиль $1 \dots 25$ мкм відповідає хвильовим числам $10\,000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$.

Інфрачервоні спектри кожної молекули абсолютно специфічні, тому їх можна розглядати як своєрідні «відбитки пальців» молекул. Молекули, які складаються з багатьох атомів, мають велику кількість коливань, що визначають їх ІЧ-спектри. Так, наприклад, молекула, яка складається з 55 атомів має 144 таких коливань. Інтерпретація ІЧ-спектрів багатоатомних молекул полегшується тим, що положення смуг поглинання в ІЧ-області однакових груп різних молекул ідентичне. Це подібне до спектрів поглинання хромофорів. Крім того, поглинання ІЧ-випромінювання групою атомів у молекулі залежить від їх оточення, що викликає зміщення частоти (довжини хвилі) поглинання. Так, наприклад, вдається розрізнити коливання С–Н–зв'язку в групах $=\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$. При збільшенні енергії зв'язку атомів, наприклад, при утворенні подвійних зв'язків, частота коливання при розтягуванні зв'язків збільшується, тобто зменшується довжина хвилі поглинання світла. Водночас збільшення *приведеної маси*, наприклад, атомів А і Б ($M_A M_B / M_A + M_B$) зменшує частоту коливання атомів, тобто поглинається світло більшої довжини хвиль. Для будь-якого зв'язку частота коливань при розтягуванні більше, ніж при деформації (див. рис. 2.33).

Спектрофотометри, які використовують для реєстрації ІЧ-спектрів, мають таку ж будову, як і спектрофотометри для видимої і УФ-області. Відмінності полягають лише в конструкції окремих пристроїв. Крім того,

в ІЧ-спектрофотометрії використовують, як правило, двопроменеві спектрометри, котрі дозволяють автоматично компенсувати всі побічні ефекти, які обумовлені розчинником і домішками, а також сильним поглинанням ІЧ-випромінювання CO_2 і парою H_2O повітря.

Метод інфрачервоної спектроскопії надає змоги одержати відомості про відносні положення молекул протягом дуже коротких проміжків часу. Інфрачервона спектроскопія має низку переваг перед спектроскопією у видимій та ультрафіолетовій областях, оскільки дозволяє простежити зміну всіх основних типів зв'язків у молекулах досліджуваних речовин. При використанні інфрачервоної спектроскопії для визначення якісного і кількісного складу природних сумішей не відбувається руйнування речовин.

На основі ІЧ-спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини. Інфрачервоні спектри використовуються, наприклад, для ідентифікації лікарських препаратів.

2.6.1 Джерела світла в ІЧ-спектрофотометрах

Найбільш зручні джерела безперервного світла ІЧ-діапазону – нагріті тверді тіла. Атоми і молекули в твердому тілі тісно пов'язані між собою, що спричинює встановлення теплової рівноваги між енергією всіх видів руху таким чином, що випромінювання залежить, насамперед, від температури твердого тіла.

Ідеальним тепловим джерелом світла є так зване «абсолютно чорне тіло». Довжину хвилі максимуму його випромінювання при різних температурах обчислюють за формулою

$$\lambda = \frac{2898}{T},$$

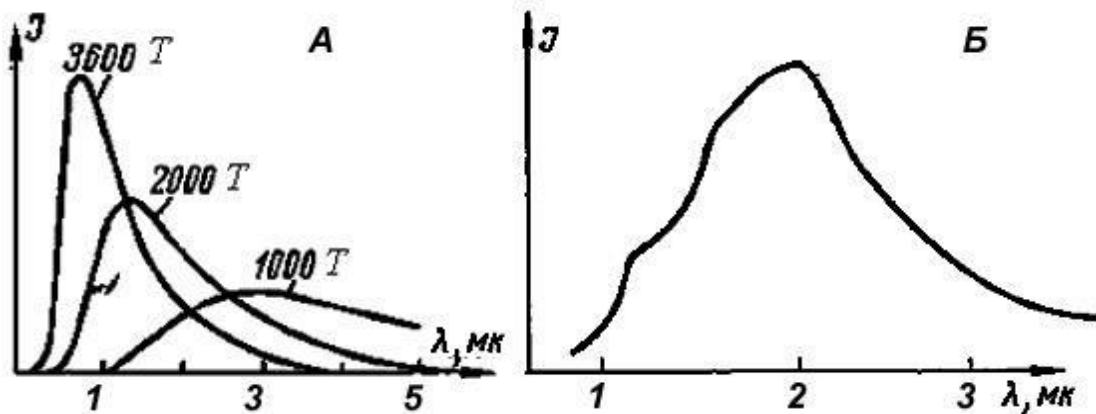
де λ – довжина хвилі максимуму випромінювання, мкм;

T – абсолютна температура в градусах Кельвіна.

Випромінювання реальних твердих тіл відносно мало відрізняється від випромінювання «абсолютно чорного тіла» (рис. 2.34).

На практиці використовують, в основному, такі джерела світла в ІЧ-області:

1. Лампи розжарювання з вольфрамовою ниткою (температура розжарювання приблизно 3 000 К), спектральна область яких лежить в межах 400...2 000 нм (25 000...5 000 cm^{-1}), причому максимум у спектрі випромінювання припадає на короткохвильову частину діапазону. Лампи розжарювання з ніхромовою ниткою випромінюють промені з більшою довжиною хвилі, ніж з вольфрамовою ниткою, але вони менш потужні.



*A – при різних температурах; Б – при силітовому стрижні
I – інтенсивність випромінювання; λ – довжина хвилі
Рисунок 2.34 – Спектри випромінювання «абсолютно чорного тіла»*

2. Силітові стрижні (штифти Глобара), які при нагріванні електричним струмом випромінюють у діапазоні 2,0...33,3 мкм ($5\,000\ldots300\text{ см}^{-1}$). Приблизний спектр випромінювання силітового стрижня наведений на рисунку 2.34, Б.

3. Штифт Нернста (спресована суміш ZnO_2 , GeO_2 , Y_2O_3 , ThO_2) із спектральним діапазоном 2,0...33,3 мкм ($5\,000\ldots300\text{ см}^{-1}$).

2.6.2 Монохроматори в ІЧ-спектрофотометрах

Спочатку як монохроматори в ІЧ-спектрофотометрах використовували призми переважно з калію бромистого (KBr) або натрію хлористого (NaCl), оскільки звичайне скло непрозоре для ІЧ-випромінювання. Межа прозорості KBr-призм – до 33,3 мкм (300 см^{-1}), а NaCl-призм – до 20 мкм (500 см^{-1}). Такі призми дуже дорогі і неміцні. У деяких випадках замість них використовували дзеркала з полірованого алюмінію, але при кожному відбитті втрачається до 20 % інтенсивності випромінювання.

Нині в ІЧ-спектрофотометрах, як правило, використовують дифракційні ґратки. Це пояснюється не тільки кращою роздільною здатністю і лінійною залежністю дисперсії від довжини хвиль, але і більшою економічністю дифракційних ґраток. На відміну від дифракційних ґраток, які використовуються у видимій і УФ-областях, такі ґратки для ІЧ-спектрофотометрії мають значно менше штрихів, як правило, 300 або 600 штрихів/мм. Звичайно для усунення інтерференції променів, які виходять з дифракційної ґратки, використовують малодисперсні призми або набір інтерференційних фільтрів.

2.6.3 Реєструючі пристрої в ІЧ-спектрофотометрах

Для реєстрації ІЧ-випромінювання використовують, як правило, спеціально підібрану батарею *терморезисторів* (грецьк. *therme* – тепло, жар та англ. *resistor* – опір) – пристроїв, які змінюють електричний опір при нагріванні ІЧ-випромінюванням. У якості пристроїв, які змінюють електричні властивості при нагріванні також використовують *напівпровідники*. Теплові приймачі називають *болометрами* (грецьк. *bole* – промінь та *metron* – міра). Їх розташовують у скляному балоні з відкачаним повітрям і який має «прозоре» для ІЧ-випромінювання віконце.

Застосовуються в ІЧ-спектрофотометрії також термоелементи, в яких робочим пристроєм є *термопара* – пристрій, який при нагріванні генерує електрорушійну силу (ЕРС), тобто різницю електричних потенціалів, яка після підсилення реєструється. Підвищення температури приймача ІЧ-випромінювання і ЕРС термопари пропорційні енергії поглинутого випромінювання. Для зменшення теплопередачі термоелемент розташовують в балоні з «прозорим» для ІЧ-випромінювання віконцем і з якого відкачане повітря.

Крім робочого спаю термопари, в термоелементі є ще так званий *компенсаторний спай*, на який не потрапляє випромінювання. На підсилювач подається тільки різницевий сигнал. Таким чином, при зміні температури в приміщенні лабораторії обидва спаї дають однакову ЕРС з протилежними знаками і сигнал на виході термоелемента не з'являється.

Іноді для реєстрації ІЧ-випромінювання використовують більш чутливий, але дорогий *елемент Голя* – чутливий до тиску пристрій, який складається зі запаяного балона з газом, який має «прозоре» для ІЧ-випромінювання віконце. При нагріванні ІЧ-випромінюванням газ розширюється і змінюється його тиск, що вимірюється.

В ІЧ-спектрофотометрах ширина щілини змінюється автоматично, щоби при скануванні на реєструючий пристрій від кювет зі зразком і порівняння (контрольної) потрапляла стала кількість ІЧ-випромінювання.

2.6.4 Приготування зразків для ІЧ-спектрофотометрії

Зразки для ІЧ-спектрофотометрії не можна приготувати у воді, оскільки вона дуже сильно поглинає в ІЧ-області. В деяких випадках знімають ІЧ-спектри одночасно у H_2O і D_2O . В певних діапазонах ці спектри не співпадають, тому при їх поєднанні можна одержати ІЧ-спектр досліджуваної речовини.

У деякий випадках в якості розчинника в ІЧ-спектрофотометрії використовують такі речовини, як хлороформ, метанол, вуглець чотирихлористий, спеціальні багатокомпонентні суміші, які містять Сульфур, а також

хлористоводневу, оцтову, мурашину та інші кислоти. В одному такому розчині не вдається зафіксувати більшу частину ІЧ-спектра, тому виникає потреба розчиняти досліджувану речовину в декількох таких розчинниках і визначати для кожного з них в тих же діапазонах ІЧ-випромінювання спектри, де цей розчинник «прозорий» для відповідних променів. Водночас використання всіх цих розчинників для ІЧ-спектрофотометрії все ж таки обмежене, оскільки вони здатні, хоча і менше, ніж H_2O , поглинати ІЧ-випромінювання. Крім того, в органічних розчинниках розчиняються тільки *гідрофобні* (грецьк. *hydro* – вода, *phobos* – страх) речовини, тобто ті, які нерозчинні у воді (жири та жироподібні речовини тощо). Тому існує декілька ефективних методів приготування зразків для ІЧ-спектрофотометрії:

1. **Метод приготування суспензії зразка в імерсійному середовищі.** Згідно із цим методом зразок розтирають з краплиною вазелінової олії у співвідношенні, як правило, 1 : 100 до одержання однорідної пасти, яку рівномірно розмазують між двома пластинками з KBr або NaCl. Замість вазелінової олії можна взяти парафін. Недолік цього методу – нерівномірність товщини шару пасти і неможливість впливати на зразок.

2. **Метод пресованих пігулок (дисків).** Цей метод полягає в тому, що досліджувану речовину змішують з KBr у співвідношенні, як правило, 1 : 300 і пресують під тиском приблизно 5×10^8 Па. Недолік цього методу – при пресуванні можна порушити кристалічну структуру речовини, що досліджується, частково зруйнувати складні молекули та ін.

3. **Метод тонких плівок.** У цьому методі розчин із речовиною, що досліджується, наносять на підкладку і розчинник випаровується. Недоліком цього методу є зміна складу середовища (іонної сили, рН тощо) при випаровуванні. Найкраще готувати зразки на дистильованій воді.

Усі наведені вище методи приготування зразків для ІЧ-спектрофотометрії мають недоліки, які певною мірою обмежують використання подібних досліджень. Нині набув широкого застосування метод ІЧ-спектрофотометрії, який базується на законах відбиття світла на межі розподілу речовин зі значно відмінними коефіцієнтами заломлення.

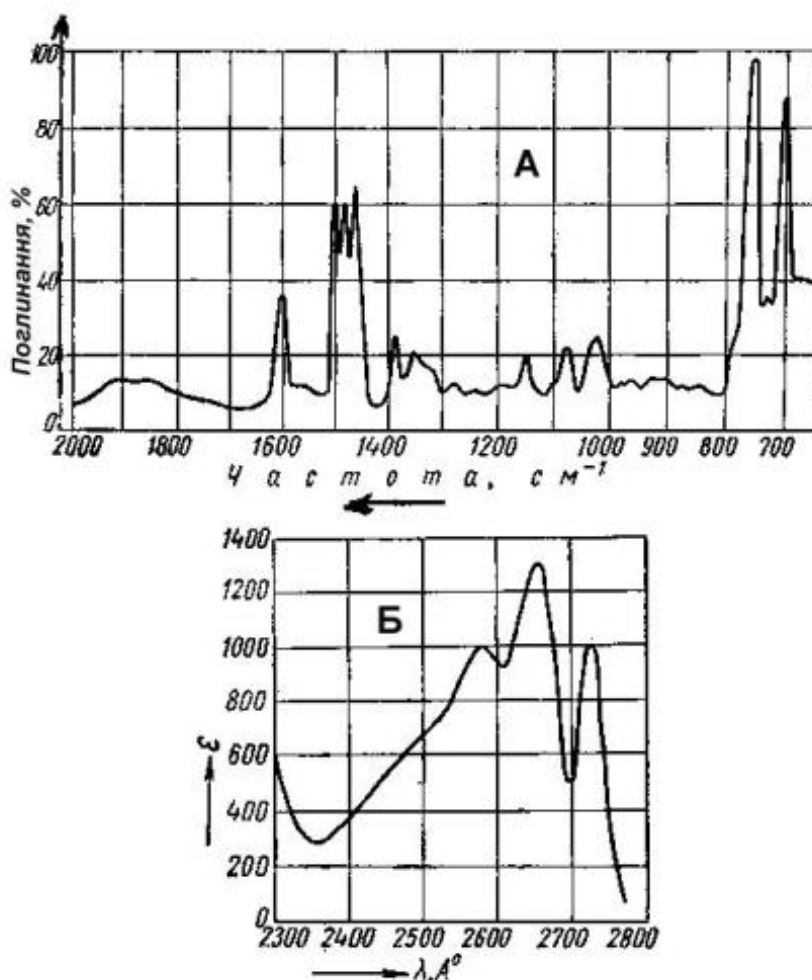
2.6.5 Основні умови розшифрування ІЧ-спектрів

При розшифруванні ІЧ-спектрів необхідно враховувати (за допомогою спеціальних таблиць) характеристичні частоти (хвильові числа), які, як правило, закладені у комп'ютер, що входить до складу ІЧ-спектрофотометра. Визначають досліджувані речовини, наявність характеристичних груп і діапазони частот їхніх смуг поглинання. Слід зважити на це, що для груп, які містять водневі зв'язки ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ та ін.) необхідно враховувати умови, за яких отримані ІЧ-спектри. Ці групи можуть бути зв'язані міжмолекулярними водневими зв'язками, внаслідок чого смуги поглинання

в ІЧ-спектрі розширюються порівняно зі смугами вільних груп, які спостерігаються у розведених розчинах та газовій фазі.

При порівнянні табличних значень смуг поглинання характеристичних груп зі смугами поглинання ІЧ-спектра речовини, що досліджується, необхідно зважити на те, що інтерпретувати можна тільки деяку частину смуг, яка виявлена в ІЧ-спектрі досліджуваної речовини. Це пояснюється тим, що не завжди теоретично передбачені смуги поглинання можуть бути виявлені в ІЧ-спектрі речовини, що досліджується, оскільки окремі смуги можуть перекриватися, зміщуватися за межі вказаних частот під впливом розчинника і сусідніх груп тощо.

На рисунку 2.35, А наведено ІЧ-спектр, а на рисунку 2.35, Б для порівняння УФ-спектр 1-метил-3-феніліндана.



А – інфрачервоний; Б – ультрафіолетовий

Рисунок 2.35 – Спектри поглинання 1-метил-3-феніліндана

Спектри речовин в ІЧ-області більш інформативні, ніж у видимій та УФ-області. Вони, звичайно, дозволяють розрізнити речовини з близькою структурою і хімічними властивостями. Водночас чутливість

ІЧ-аналізу значно нижча і, як правило, не перевищує $10^{-3} \dots 10^{-2} \%$, а у видимій та УФ-областях спектра чутливість значно вища ($10^{-7} \dots 10^{-6} \%$, а у деяких сучасних спектрофотометрів навіть $10^{-8} \%$). Але якщо в зразку містяться смолоутворювальні речовини, які сильно поглинають і розсіюють світло, то чутливість різко зменшується.

2.7 Рефрактометричний метод

Рефрактометрія є одним з найпростіших і доступних оптичних методів аналізування.

Рефракцією (лат. *refractio* – заломлення) називають явище заломлення світлового променя на межі поділу двох різних за своєю природою оптичних середовищ. Кількісною характеристикою заломлення (рефракції) світла є *показник заломлення*.

Рефрактометрія – це оптичний метод аналізування, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

2.7.1 Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення

У різних оптично прозорих середовищах (вакуум, повітря, розчини, скло) світло рухається (поширюється) завжди прямолінійно, але з різною швидкістю, яка залежить від густини середовища (максимальна швидкість світла у вакуумі дорівнює 3×10^{10} см/с).

При падінні променя світла АО на межу поділу двох різних прозорих середовищ під кутом α , частина світла відбивається від поверхні розділу фаз (промінь ОВ) під кутом γ , а частина світу заломлюється (промінь ОС) під кутом (рис. 2.36).

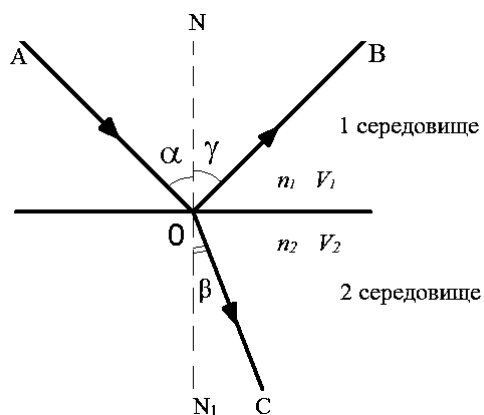


Рисунок 2.36 – Відбиття і заломлення світла на межі поділу двох середовищ

Кут, утворений падаючим променем АО із перпендикуляром (нормаллю NN₁) до площини поділу середовищ, називається **кутом падіння променя α**.

Кут, утворений відбитим променем ОВ із перпендикуляром (нормаллю NN₁) до площини поділу середовищ, називається **кутом відбиття променя γ**.

Кут, утворений заламаним променем ОС із перпендикуляром (нормаллю NN₁) до площини поділу середовищ, називається **кутом заломлення променя β**.

Закон відбиття світла складається з двох частин і формулюється таким чином:

- падаючий промінь АО, нормаль NN₁ і відбитий промінь ОВ лежать в одній площині;
- кут падіння α дорівнює куту відбиття γ.

Відбиття світла буває дзеркальним і дифузним або розсіяним. Дзеркальне відбиття характерне для гладких поверхонь, а дифузне (розсіяне) – для шорстких поверхонь.

2.7.2 Закони заломлення світла Снелліуса

Процес заломлення світла підпорядковується двом законам заломлення світла, які часто називають **законами Снелліуса**:

- падаючий на межу розділу двох оптично неоднорідних середовищ промінь АО, заломлений в друге середовище промінь ОС і нормаль NN₁, лежать в одній площині;
- відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β променя є величиною сталою для двох даних середовищ. Ця стала називається відносним показником заломлення другого середовища відносно першого і позначається латинською буквою n₂₁:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_{21}.$$

Вочевидь, що заломлення променя світла зумовлене зміною швидкості його розповсюдження при переході з одного середовища в інше.

Фізичний сенс відносного показника: він дорівнює відношенню швидкості поширення світла в першому середовищі V₁ до швидкості поширення світла в другому середовищі V₂:

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Іншими словами, n_{21} показує, у скільки разів швидкість світла в першому середовищі більша (або менша) від швидкості світла в другому середовищі.

Якщо першим середовищем є вакуум, то показник заломлення якого середовища відносно вакууму має назву *абсолютного показника заломлення* $n_{\text{абс}}$:

$$n_{\text{абс}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{V_2},$$

де c – швидкість світла у вакуумі;

V_2 – швидкість світла в певному середовищі.

Отже, абсолютний показник заломлення $n_{\text{абс}}$ показує у скільки разів швидкість світла у вакуумі більша, ніж у даному середовищі.

Взаємозв'язок відносного показника заломлення n_{21} з абсолютними показниками заломлення двох середовищ n_1 і n_2

Розглянемо два різні середовища:

1 *середовище* – абсолютний показник заломлення n_1 ; швидкість поширення світла V_1 ;

2 *середовище* – абсолютний показник заломлення n_2 ; швидкість поширення світла V_2 .

Оскільки

$$V_1 = \frac{c}{n_1}, \text{ а } V_2 = \frac{c}{n_2},$$

отримуємо:

$$n_{21} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Таким чином, закон заломлення Снелліуса в остаточному варіанті має вигляд

$$n_{21} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta},$$

$$\text{або } n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta.$$

Оскільки швидкість світла в будь-якому середовищі завжди менше швидкості світла у вакуумі, тому абсолютний показник заломлення реальних середовищ є числом більшим за одиницю. Для повітря, наприклад,

$$n_{\text{пов}} = \frac{c}{V_{\text{пов}}} = 1,00027.$$

Вимірювання абсолютного показника заломлення відносно складна технічна задача. Тому, оскільки показник заломлення повітря не надто відрізняється від одиниці, то на практиці вимірювання показників заломлення рідких і твердих речовин здійснюють відносно повітря. Показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою n .

Для того щоб одержати значення абсолютного показника заломлення середовища відносно вакууму, значення показника заломлення середовища відносно повітря потрібно помножити на абсолютний показник заломлення повітря.

Середовище з більшим показником заломлення називається *оптично більш щільним* середовищем, з меншим показником заломлення – *оптично менш щільним* середовищем.

Висновки:

1. Абсолютні показники заломлення n_x завжди більше одиниці.
2. Відносні показники заломлення n_{21} можуть бути як більші, так і менші за одиницю, залежно від того, з якими швидкостями поширюється світло в межуючих середовищах, тобто залежно від значення їх абсолютних показників заломлення n_1 і n_2 . Можна зробити висновок, що:
 - якщо світло падає з середовища менш оптично щільного n_1 (наприклад, повітря) в середовище оптично більш щільне n_2 (наприклад, скло), то кут падіння α буде більший за кут заломлення β , і $n_1 < n_2$, отже тоді, відносний показник заломлення буде більшим за одиницю ($n_{21} > 1$);
 - якщо перехід світла здійснюється у протилежному напрямку (перше середовище є оптично більш щільним, ніж друге), тобто кут $\alpha < \beta$ ($n_1 > n_2$), тоді вочевидь, що $n_{21} < 1$.

2.7.3 Фактори, що впливають на значення показника заломлення

На значення показника заломлення впливають такі фактори:

- **природа речовини** – чим більша густина середовища, тим менша швидкість розповсюдження світла в ньому V_2 , тим більше значення показника заломлення, наприклад, показник заломлення води 1,333, скла – 1,519;
- **концентрація речовини** – з ростом концентрації речовини в розчині показник заломлення збільшується. Це пов'язано із збільшенням густини розчину та зростанням взаємодії світла з речовиною, що приводить до зменшення швидкості світла V_2). Залежність n від концентрації речовини в розчині має вигляд лінійного рівняння

$$n = n_0 + kC,$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація речовини в розчині;

k – емпіричний коефіцієнт.

Графік залежності показника заломлення від концентрації має вигляд прямої не з початку координат (рис. 2.37).

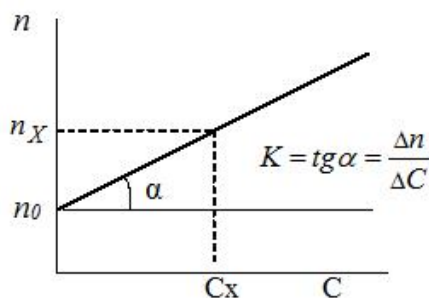


Рисунок 2.37 – Залежність показника заломлення від концентрації

Цей факт має практичне значення для визначення концентрації речовин у розчинниках. Емпіричний коефіцієнт k розраховується як

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta C},$$

– **довжина хвилі падаючого світла λ** . Залежність показника заломлення від довжини хвилі λ називається **дисперсією D** (лат. disperses – розсіює). Чим менше λ , тим вище показник заломлення (рис. 2.38).

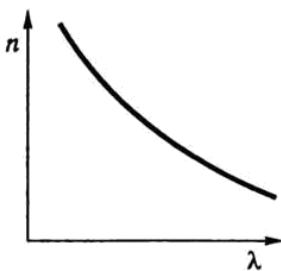


Рисунок 2.38 – Залежність показника заломлення від довжини хвилі

Наслідком дисперсії є розкладання в спектр пучка білого світла при проходженні його крізь скляну призму. Таким чином, очевидно, що максимально заломлюється фіолетове світло, а менш усього – червоне світло.

Для отримання співставних результатів при вимірюванні показників заломлення різних речовин, вимірювання проводять, використовуючи монохроматичне світло однієї довжини хвилі, в основному – жовте світло ($\lambda = 589$ нм, D -лінія спектра газоподібного натрію). Це позначається нижнім індексом n_D ;

– **температура** – при збільшенні температури показник заломлення зменшується, що зумовлено зменшенням густини розчину і, отже, збільшенням швидкості поширення світла. Для отримання співставних

результатів вимірювання показників заломлення проводять при монохроматичному світлі і постійній температурі (зазвичай 20 °С), що вказується у вигляді верхнього індексу n^{20} . Таким чином, остаточний запис показника заломлення має вигляд n_D^{20} .

Емпірично встановлено, що в інтервалі температур 15...25 °С із зростанням температури на 1 °С показник заломлення зменшується на 0,0005:

$$n_D^t = n_D^{20} - (20 - t) 0.0005.$$

2.7.4 Граничний (критичний) кут. Повне внутрішнє відбиття

Розглянемо таку ситуацію: світло падає з середовища оптично більш щільного з показником заломлення n_1 (наприклад, скло) в середовище менш щільне з показником заломлення n_2 (наприклад, розчин). Очевидно тоді, що кут менше за кут β , а $n_1 > n_2$ (рис. 2.39, а).

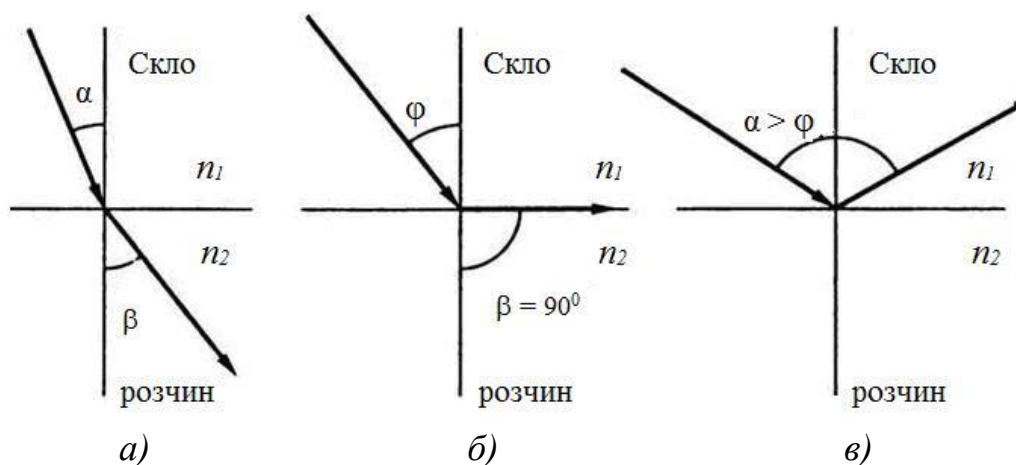


Рисунок 2.39 – Повне внутрішнє відбиття

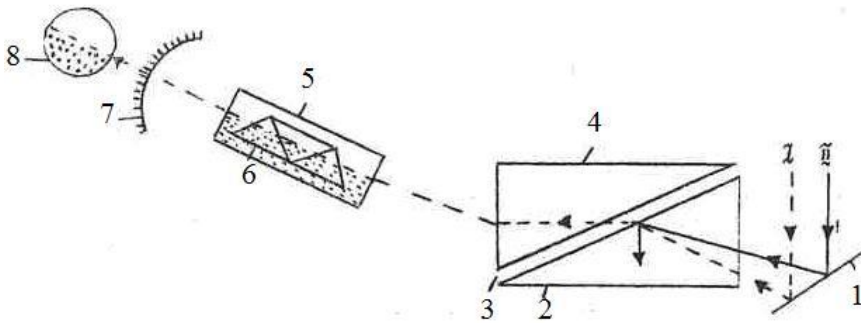
Із зростанням кута падіння α зростає і кут заломлення β . Зрештою настане момент, коли із зростанням кута падіння α , кут заломлення β досягне 90°, тобто промінь не увійде у друге середовище (розчин), а сковзне по поверхні розділу середовищ. Кут падіння, за якого кут заломлення β дорівнює 90°, називають *граничним (критичним) кутом* (ϕ) (рис. 2.39, б). Якщо кут падіння α стане більшим за граничний кут ϕ , то падаючий промінь повністю відіб'ється від межі розділу середовищ. Це явище має назву *повне внутрішнє відбиття* (рис. 2.39, в). Наприклад, для діамантів повне внутрішнє відбиття відбувається за умов $\alpha = 30^\circ$, тому діаманти так блищать.

Явище повного внутрішнього відбиття використовується в призмах повного відбиття, які дозволяють повертати промені на 90 або 180°. Такі призми застосовуються в оптичних приладах (наприклад, в біноклях, перископах, рефрактометрах і світловодах).

2.7.5 Практичне вимірювання показника заломлення

У лабораторному практикумі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр типу Аббе, принципова схема якого наведена на рисунку 2.40.

Головною частиною рефрактометра є дві прямокутні призми, стулені діагональними площинами (2, 4). Верхня скляна призма з матовою гіпотенузою гранню є освітлювальна (2), нижня призма з полірованою гіпотенузою гранню – вимірювальна (4).



- 1 – дзеркало; 2 – освітлювальна призма; 3 – досліджувана речовина;
4 – вимірювальна призма; 5 – зорова трубка; 6 – призма Амічі;
7 – шкала рефрактометра; 8 – об'єктив окуляра

Рисунок 2.40 – Принципова схема рефрактометра Аббе

Біле поліхроматичне світло (денне або електричне) спочатку потрапляє на дзеркало (1), яке знаходиться під призмовим блоком, відбивається від нього і входить в освітлювальну призму (2), від матової грані якої інтенсивно відбивається. Перше заломлення відбувається на межі освітлювальна призма (2) – розчин речовини (3). Друге заломлення відбувається на межі розчин речовини (3) – вимірювальна призма (4) (промінь I на рис. 2.5). Потім заломлений промінь потрапляє в зорову трубку (5) і об'єктив окуляру (8). Такий шлях проходять усі промені світла, які падають під кутом меншим, ніж граничний кут φ .

Повертаючи призмовий блок відносно джерела світла (маховик зліва), можна домогтися такого його положення, коли кут падіння світла α на освітлювальну призму дорівнюватиме або буде більшим граничного кута φ . Тоді світло не потрапить ні в розчин, ні в вимірювальну призму, ні в зорову трубку, ні в окуляр внаслідок повного внутрішнього відбиття (промінь II, рис. 2.40).

Якщо на шляху променів, що виходять з вимірювальної призми, поставити зорову трубку, то нижня половина її поля зору буде темна, а верхня залишиться світлою. При цьому положенні межа світлотіні визначається променем, відповідним граничному куту φ . Іншими словами, якщо $\alpha < \varphi$,

то поле зору в окулярі буде освітленим, якщо $\alpha \geq \varphi$ – поле зору в окулярі буде темним. Межа поділу світла і тіні відповідає умові $\alpha = \varphi$.

При вимірюванні показника заломлення кут нахилу призми відносно дзеркала міняють доти, поки межа поділу темної і світлої половин не буде встановлена точно на перехресті окуляра (8). Значення показника заломлення знімають за шкалою (7).

У полі зору об'єктива одночасно видні перехрестя (візирний хрест), межа поділу світла і тіні та шкала показників заломлення з візирної лінією (рис. 2.41), які жорстко зв'язані з призмовим блоком.



Рисунок 2.41 – Поле зору об'єктива рефрактометра

Проблемою при вимірюванні показників заломлення є те, що при спостереженні в білому світлі замість різкої межі світла і тіні може утворюватися розмита райдужна смуга, внаслідок дисперсії (розкладання) білого світла. Для усунення райдужності та отримання різкого зображення межі використовують компенсатор дисперсії (рис. 2.40, поз. 6), що складається з двох призм Амічі, які можуть обертатися у взаємно перпендикулярних напрямках. Кожна призма Амічі склеєна з трьох тригранних призм (рис. 2.42), виготовлених зі скла різного ґатунку (крон і флінт), підібраних таким чином, що тільки жовті промені не змінюють напрямку, коли проходять крізь призму.

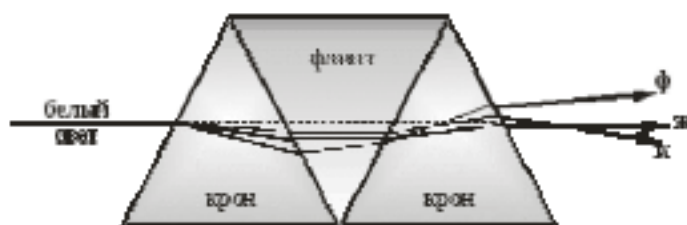


Рисунок 2.42 – Хід променів у призмі Амічі

Тому показник заломлення відносять до жовтої D-лінії натрію. Якщо біле світло проходить через компенсатор при положенні призм І

(рис. 2.43), воно розкладеться на спектр, а при положенні призм II залишиться не розкладеним, знову збереться в білий промінь, напрямком якого буде тотожним напрямку поширення жовтого променя.

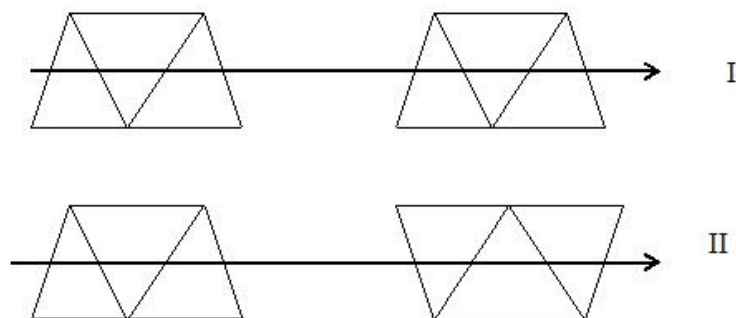


Рисунок 2.43 – Схема двох крайніх положень призм компенсатора

Рефрактометрію використовують для ідентифікації речовин, їх чистоти, визначення концентрації речовин у розчинах. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння вимірних і табличних значень показників заломлення. Визначення концентрації речовини здійснюють або методом градуйованого графіка, або розрахунковим методом.

2.7.6 Визначення концентрації речовин за показником заломлення

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка

- готують 4...6 стандартних розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- виміряють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують (n_x);
- для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності показника заломлення від концентрації $n = f(C)$ і за n_x знаходять C_x .

2. Розрахунковий метод

Для розчинів різних речовин у широкому діапазоні концентрацій залежність показника заломлення від концентрації розчину може бути як лінійною, так і нелінійною. Якщо в якомусь інтервалі концентрацій ця залежність лінійна, то рівняння залежності n від концентрації розчину має вигляд

$$n = n_0 + F \cdot C,$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

3. **Рефрактометричний фактор F** характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1 %.

Таким чином, можна розрахувати концентрацію речовини C :

$$C = \frac{n - n_0}{F}.$$

Рефрактометричний фактор F знаходять експериментально. Для цього виміряють значення показників заломлення n_1 і n_2 двох розчинів з вмістом речовини, що визначається, відповідно C_1 і C_2 (у відсотках), після чого розраховують рефрактометричний фактор:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_1 - C_2}.$$

Значення n_1 і n_2 вибирають таким чином, щоб n досліджуваного розчину знаходилося як найближче до n_1 і n_2 , а сам інтервал ($n_2 - n_1$) був невеликим.

Переваги рефрактометричного методу : висока швидкість, технічна простота і точність вимірювання показника заломлення, незначні витрати речовин і реактивів.

3 СПЕЦІАЛЬНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ РЕЧОВИН

Усі попередньо розглянуті методи атомного і молекулярного аналізу відносилися до оптичних (оптичної області спектра: УФ-випромінювання – довжина хвилі у діапазоні 10...380 нм, видиме світло – 380...750 нм, ІЧ-випромінювання – від 750 нм до 1 мм). Зокрема з'ясовано, що в радіохвильовій області (довжина хвилі 30...3×10³ см) у певних умовах можна отримати цінні відомості про структуру хімічних, передусім органічних, сполук. Серед ряду методів, в яких використовується ця область, найважливішими є ядерний магнітний резонанс (ЯМР), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) та мас-спектрометрія. Цінну структурно-аналітичну інформацію про речовини надають також методи мессбауерівської та фотоелектронної спектроскопії, рентгено-структурного аналізування.

3.1 Ядерний магнітний резонанс (ЯМР)

Цей метод широко застосовується в структурно-аналітичних дослідженнях, вивченні швидких процесів, визначенні реакційної здатності атомів і молекул, хімічних реакцій тощо. За розповсюдженістю і значущістю ЯМР-спектроскопію можна порівняти, мабуть, із ІК-спектроскопією, хоча коло об'єктів, які досліджуються методами ЯМР, дещо обмежене, оскільки не всі ядра володіють магнітним моментом, тобто величиною, яка характеризує магнітні властивості.

Ядра атомів складаються з протонів і нейтронів (за винятком атому Нітрогену, ядро якого складається тільки з одного протона).

Протон (${}^1_1\text{p}$) – стабільна елементарна частинка з масою 1,00758 атомної одиниці маси (1 а.о.м. = $1,6724 \cdot 10^{-24}$ г, 1 / 12 маси ізотопу ${}^{12}\text{C}$) і електричним зарядом +1 (позитивної $4,8 \times 10^{-10}$ абсолютної електричної одиниці). Кількість протонів в атомному ядрі називається *атомним номером* або *зарядовим числом* (Z), що відповідає порядковому номеру хімічного елемента у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва.

Нейтрон (${}_0^1\text{n}$) – електронейтральна елементарна частинка з масою 1,00898 а.о.м. ($1,6874 \times 10^{-24}$ г). У вільному стані нейтрони – нестабільні частинки, які з періодом напіврозпаду 14,78 хв розпадаються на протон, електрон та антинейтрино.

Сума протонів (відповідає зарядовому числу Z) і нейтронів (N) в ядрі атома називається *масовим числом* (A): $A = N + Z$. Атоми хімічних елементів прийнято позначати символами цього елемента у формі індексів: ${}^A\text{X}$, де X – символ хімічного елемента.

Атоми, які мають однакову кількість протонів в ядрі (однаковий атомний номер), але різняться за кількістю нейтронів (масовим числом) називаються *ізотопами* (грецьк. *isos* – однаковий і *topos* – місце).

Протони і нейтрони мають *спін* (англ. *spin* – обертатися), який характеризує механічний момент руху (обертання). Магнітний момент ядра характеризується вектором (P) спіна ядра (кутовим моментом кількості руху):

$$P = \hbar J,$$

де $\hbar = h / 2\pi$, h – стала Планка, чисельне значення якої дорівнює $6,6252 \times 10^{-34}$ Дж·с;
 J – сумарний спін ядра.

Наявність або відсутність спіна ядра і його значення визначається, як вже зазначалося, числом протонів і нейтронів, тобто зв'язані із зарядом ядра (атомним номером чи зарядовим числом хімічного елемента), а також масовим числом. Існують такі залежності спіна ядра від цих величин:

1. При парних значеннях атомного номера і масового числа, тобто при парних числах протонів і нейтронів ядерний спі́н $J = 0$, наприклад, у таких ізотопів як ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S та ін.

2. У всіх хімічних елементів з непарним масовим числом при будь-якому атомному номері, тобто коли число протонів і нейтронів різної парності, ядра мають напівцілочисельний спі́н: $J = 1/2, 3/2, 5/2$ та ін., наприклад, у ізотопів ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{27}Al , ^{31}P та ін.

3. При парному масовому числі та непарному атомному номері, тобто непарному числі як протонів, так і нейтронів, ядро має цілочисельний спі́н: $J = 1, 2, 3$ і т.д., наприклад, у ізотопів ^2H , ^{10}B , ^{14}N , ^{30}P та ін.

3.1.1 Умови виникнення ЯМР

Згідно із законами класичної *електродинаміки* обертання електрично зарядженої частинки навколо деякої осі продукує магнітне поле, яке співпадає за напрямком з віссю обертання. Така система характеризується магнітним моментом, який пропорційний кутовому моменту кількості руху. Для ядер, які володіють спіном, взаємозв'язок магнітного моменту ядра (μ_n) і кутового моменту кількості руху виражається співвідношенням

$$\mu_n = \gamma_n P = \gamma_n \hbar J,$$

де γ_n – коефіцієнт пропорційності, який називається *гіромагнітним* або *магнітomeханічним відношенням ядра* (відношення магнітного моменту до кутового).

Одним з найпоширеніших методів ЯМР є *протонний магнітний резонанс* (ПМР), оскільки протони (H) не тільки надзвичайно поширені в хімічній структурі атомів і молекул, але і володіють найвираженішими магнітними властивостями. Магнітний момент протона називається ядерним магнетоном (β_n) і дорівнює:

$$\beta_n = \frac{e_n \hbar}{2m_n c} = 5,05 \cdot 10^{-27} (\text{A} \cdot \text{m}^2),$$

де e_n – заряд протона;

m – маса протона;

c – швидкість світла у вакуумі.

Ядерний магнітний момент (μ_n) може бути виражений також через так званий ядерний *g-фактор*, який являє собою безрозмірну постійну g_n , а також ядерний магнетон (β_n) і сумарний спі́н (J):

$$\mu_n = g_n \beta_n J.$$

В одиницях ядерного магнетона (β_n як одиниця виміру) ядерний магнітний момент дорівнює:

$$\mu_n = g_n J.$$

Чисельні значення J , γ_n і g_n сталі для кожного атомного ядра, що має власний магнітний момент. Чим більші ці величини, тим більший магнітний момент ядра, а звідси, і величина магнітного поля, яке створюється ядром, що має магнітний момент. Магнітні властивості ядер деяких ізотопів наведено в таблиці 3.1.

При відсутності зовнішнього магнітного поля будь-які орієнтації вектора ядерного магнітного моменту в просторі рівновірогідні. Такий спіновий стан називається виродженням.

Магнітне поле прийнято характеризувати його індукцією (лат. *inductio* – збудження, навіювання) – векторною величиною, яка дорівнює силі, з якою магнітне поле діє на одиничний елемент електричного струму, розміщений перпендикулярно до вектора індукції. Одиницею виміру індукції магнітного поля (В) в Міжнародній системі одиниць (СІ) є тесла (Тл). Позасистемна одиниця виміру індукції магнітного поля – гаус (Гс): $1\text{Тл} = 10^4\text{ Гс}$.

Таблиця 3.1 – Магнітні властивості деяких ядер

Ізотоп	Спін J	γ_n радіан $\text{с}^{-1} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{м}$	g_n	μ_n в одиницях β_n
^1H	1/2	336,19	5,585	2,792
^2H	1	51,61	0,857	0,857
^{13}C	1/2	84,55	1,405	0,702
^{14}N	1	24,30	0,403	0,404
^{15}N	1/2	–34,08	–0,56	–0,283
^{17}O	5/2	–45,59	–0,757	–1,893
^{19}F	1/2	316,41	5,25	2,627
^{29}Si	1/2	–66,84	–1,111	–0,555
^{31}P	1/2	136,22	2,26	1,131
^{35}Cl	3/2	32,87	0,54	0,822
^{37}Cl	3/2	27,44	0,45	0,683

При відсутності зовнішнього магнітного поля будь-які орієнтації вектора ядерного магнітного моменту в просторі рівновірогідні. Такий спіновий стан називається виродженим.

При характеристиці магнітного поля використовується також поняття напруженості магнітного поля (H). Одиницею виміру H в СІ є $A \cdot m^{-1}$. Позасистемна одиниця виміру H – ерстед (Е): $1E = 79,58 A \cdot m^{-1}$.

Індукція магнітного поля (B) зв'язана з напруженістю цього поля (H) співвідношенням

$$H = B / \mu.$$

де μ – магнітна проникність середовища.

При накладанні постійного магнітного поля (індукцією B) на зразок, що містить атоми, ядра яких мають магнітний момент, виникає взаємодія між цим зовнішнім магнітним полем і магнітним моментом ядра. Енергія такої взаємодії залежить від орієнтації вектора магнітного моменту відносно напрямку зовнішнього магнітного поля. Можливий лише деякий *дискретний* (лат. *discretus* - переривчастість) набір компонент вектора магнітного моменту в будь-якому заданому напрямі в просторі, який визначається магнітним квантовим числом m_I , яке набуває $2I + 1$ значень, тобто від $+I$ до $-I$.

Енергетичний взаємозв'язок μ_n і B виражається рівнянням Зеемана

$$E = -\mu_n \beta \cos(\mu \wedge B),$$

де $(\mu \wedge B)$ – кут між векторами μ_n і B .

Коли вектор μ_n орієнтований паралельно вектору B («за полем»), то $\cos(\mu \wedge B) = 1$ і $E = -\mu_n B$ такий стан позначається $|\alpha\rangle$; коли вектор μ_n орієнтований антипаралельно вектору B («проти поля»), то $\cos(\mu \wedge B) = -1$ і $E = \mu_n B$ такий стан позначається $|\beta\rangle$. Так, наприклад, для протона, який має спин $1/2$, можливі тільки два значення квантового числа $m_I + 1/2$ і $-1/2$, тобто два спінових стани з енергіями:

$$E_\alpha = -\mu_n B = -\frac{1}{2} \gamma_n \hbar B = -\frac{1}{2} g_n \beta_n B,$$

$$E_\beta = \mu_n B = \frac{1}{2} \gamma_n \hbar B = \frac{1}{2} g_n \beta_n B.$$

Як і в будь-якому спектроскопічному методі, переходи між енергетичними, а у випадку ЯМР спіновими, рівнями супроводжуються зміною енергії системи, якій задовольняє загальне рівняння

$$\Delta E = h\nu,$$

тобто можуть відбуватися з поглинанням чи випромінюванням кванта електромагнітного випромінювання частотою ν . При нерівноважно високій «залежності» верхнього енергетичного рівня виникають спектри випромінювання, а нижнього – спектри поглинання. При однаковій «залежності» рівнів, ніяких сигналів (спектрів) ЯМР не буде спостерігатися, оскільки ймовірність переходу в обох напрямках однакова ($|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ і $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$).

Для збудження енергетичних переходів на зразок (ядерний магнітний момент), який розміщений у постійне однорідне магнітне поле (B), необхідно вплинути змінним магнітним полем (B_ν), яке за енергією зрівняне з ΔE , що визначається за рівнянням Зеємана. У випадку, коли змінне магнітне поле перпендикулярне постійному ($B_\nu \perp B$), виникає явище *резонансу* (лат. *resonans* – той, що дає відгук). Це відбувається тоді, коли частота змінного магнітного поля буде дорівнювати частоті обертання магнітного моменту в зовнішньому магнітному полі. Для найпростішої дворівневої системи умова ядерного магнітного резонансу виражається рівнянням

$$\Delta E = h\nu = \gamma_n \hbar B = g_n \beta_n B.$$

Порядок значень ΔE спінових станів ядер у зовнішніх магнітних полях близько 1 Тл такий, що резонансні частоти методу ЯМР лежать в радіохвильовому діапазоні (зокрема, в області 1...100 МГц для поширених ЯМР-спектрометрів).

Чисельні значення резонансних частот (ν) для деяких ізотопів наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Резонансні частоти ядер деяких ізотопів у магнітному полі 2,35 Тл

Ізотоп	ν , МГц	Ізотоп	ν , МГц	Ізотоп	ν , МГц
^1H	100,00	^{14}N	7,22	^{19}F	94,07
^2H	15,35	^{15}N	10,13	^{29}Si	19,88
^{13}C	25,14	^{17}O	13,56	^{31}P	40,48

З наведеного вище рівняння випливає, що умови резонансу в методі ЯМР можна досягти двома шляхами: 1) змінювати частоту (розгортка за частотою) змінного магнітного поля (ν), наприклад, за рахунок переключення частоти діапазонів джерел (приймачів) при незмінному (постійному) зовнішньому магнітному полі; 2) змінювати індукцію (напруженість) постійного магнітного поля (розгортка за полем) при постійній частоті змінного поля. Саме цей, другий, спосіб досягнення резонансу найчастіше використовується в ЯМР-спектрометрах. У них, звичайно, джерела електромагнітного випромінювання мають частоту порядку $10^7 \dots 10^9$ Гц (60, 100, 200, 500 МГц).

Частота магнітного поля (ν) зв'язана з індукцією постійного поля (B) співвідношенням

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi},$$

або кутова резонансна частота (ω) дорівнює:

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma_n B.$$

Одиницею вимірювання ω є радіан $\cdot$ с⁻¹.

Величина магнітного моменту всіх ядер одного ізотопу однакова, тому на перший погляд здається, що в ЯМР-спектрі повинна бути присутня тільки одна лінія поглинання. Насправді це не так. Крім зовнішнього магнітного поля, в будь-якій молекулі існує внутрішнє магнітне поле, яке обумовлене рухом електронів. Залежно від положення, яке займає даний атом і його ядро в молекулі, на нього діє певне внутрішнє магнітне поле. Тому для ядер, які знаходяться в молекулі в різних положеннях (місцях), умови резонансу настають при різних значеннях зовнішнього магнітного поля залежно від того, який внесок у цьому положенні внутрішнього магнітного поля. Цей внесок дуже малий, оскільки внутрішні магнітні поля приблизно в 10⁶ разів слабші від зовнішнього магнітного поля. Але сучасні ЯМР-спектрометри мають дуже високу роздільну здатність і дають окремі лінії поглинання для ядер, яким відповідають зміни в напруженості зовнішнього магнітного поля. Тому замість одного сигналу для цього ядра отримують цілий спектр, кількість ліній в якому відповідає кількості різних положень зазначеного ядра в молекулі. Так, наприклад, в ЯМР-спектрі етилового спирту (CH₃CH₂OH) з'являються три сигнали, які відповідають трьом різним положенням, що займають атоми гідрогену в молекулі (рис. 3.1). При даній частоті генератора хвиль радіохвильового діапазону умови резонансу для протону –ОН групи будуть при більш слабкому зовнішньому полі, ніж для протонів =CH₂ і тим більше –CH₃ груп, оскільки електрон в атомі гідрогену, який екранує зовнішнє магнітне поле, зсунутий в сторону оксигену. Ці зміни положення ЯМР-сигналу називаються *хімічним зсувом* (δ), оскільки вони обумовлені особливістю хімічної будови молекул.

Величина δ вимірюється в безрозмірних величинах – мільйонних частках (м.ч.) зовнішнього магнітного поля. За початок підрахунку ($\delta = 0,00$) приймають положення ЯМР-сигналів, наприклад, метильної групи стандарту 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонієвої кислоти (ДСС), а позитивне значення шкали направлене у бік слабшого зовнішнього магнітного поля. За цією шкалою положення ЯМР-сигналів у спектрі етилового спирту таке: –CH₃ – 1,16; –CH₂ – 3,58; –ОН – 5,17 м.ч.

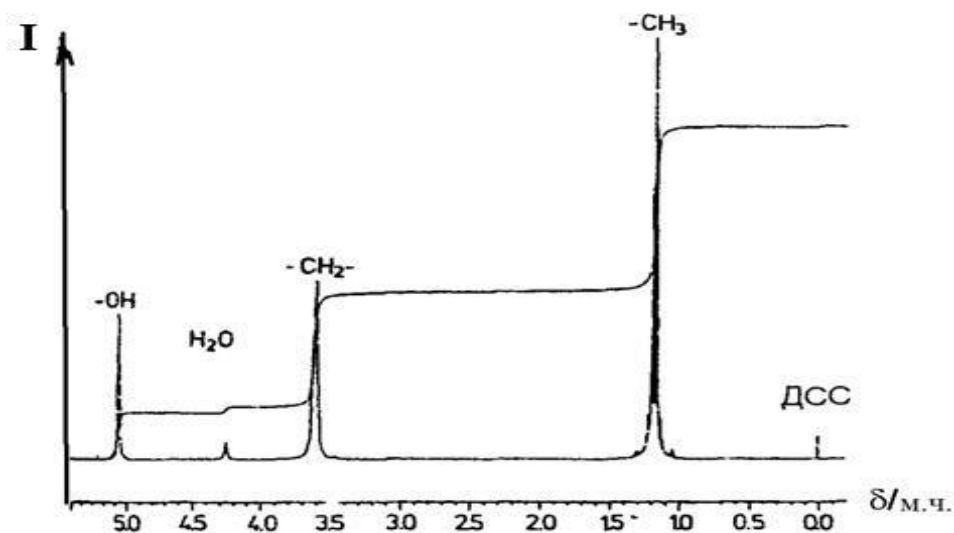


Рисунок 3.1 – ЯМР-спектр протонів (500 МГц) 95 %-вого етилового спирту (C_2H_5OH) (I – інтенсивність ЯМР-сигналу; δ – хімічний зсув, який вимірюється в м. ч. – мільйонних (10^{-6}) частках зовнішнього магнітного поля; сигнал при 0,00 м. ч. відповідає метильній групі стандарту 2,2-диметил-2-сілапентан-5-сульфонової кислоти (ДСС))

Крім зовнішнього магнітного поля і внутрішнього магнітного поля електронів на ядра атомів впливають також магнітні поля сусідніх ядер атомів, що теж призводить до розщеплення спектральних ліній, тобто мультиплетності сигналів ЯМР.

Пряма дія магнітних полів ядер атомів одного на одне дуже мала, оскільки ці поля швидко зменшують свою напруженість з відстанню. Але електрони, які здійснюють хімічний зв'язок атомів у молекулі і які рухаються за орбітами, при орієнтації в полі одного ядра, діють і на друге. Таким чином, відбувається спін-спінова взаємодія ядер атомів, які входять до складу молекули. Величина цієї взаємодії (так звана *константа спін-спінової взаємодії J*) вимірюється в герцах. Помітну взаємодію проявляють тільки ядра сусідніх груп і хоча вона дуже мала, але призводить до розщеплення відповідних ЯМР-сигналів (спектральних ліній). Так протони груп, що знаходяться поряд з групою, яка має поодинокий атом Гідрогену, розщеплюється в дублет, тому що спін протона може мати тільки дві орієнтації в зовнішньому магнітному полі з приблизно однаковою вірогідністю. Групи з двома протонами, наприклад $=CH_2$, розщеплюють сигнали сусідніх груп в триплети, оскільки спіни двох протонів можуть бути спрямовані двоє за полем, двоє проти поля або у різні боки.

Існують загальні правила оцінювання мультиплетності сигналів:

1. Розщеплення має місце тільки на нееквівалентних протонах сусідніх груп.
2. При розщепленні на n протонах кількість ліній мультиплету становить: при розщепленні на сусідній метиновій групі – дублет, метиленовій – триплет, метильній – кuartет ліній.

3. Інтенсивність ліній мультиплетів відповідає біноміальним коефіцієнтам в розв'язку біному Ньютона $(a + b)^n$

$n = 1$, дублет, інтенсивність ліній 1:1

$n = 2$, триплет 1:2:1

$n = 3$, квадруплет 1:3:3:1 і т.д.

4. Якщо є n і n' не взаємодіючих між собою протонів і обидві ці групи взаємодіють з третьою групою, ця взаємодія є незалежною. Спочатку сигнал групи розщеплюється на $n + 1$ лінію, потім кожна з них – на $n' + 1$ компонент.

5. Якщо магнітні ядра молекули можна розділити на декілька угруповань, між якими відсутня спин-спінова взаємодія, спектр всієї молекули можна представити як результат накладання спектрів окремих угруповань.

6. Якщо зразок містить суміш речовин, які не взаємодіють хімічно, його спектр є результатом накладання спектрів окремих сполук.

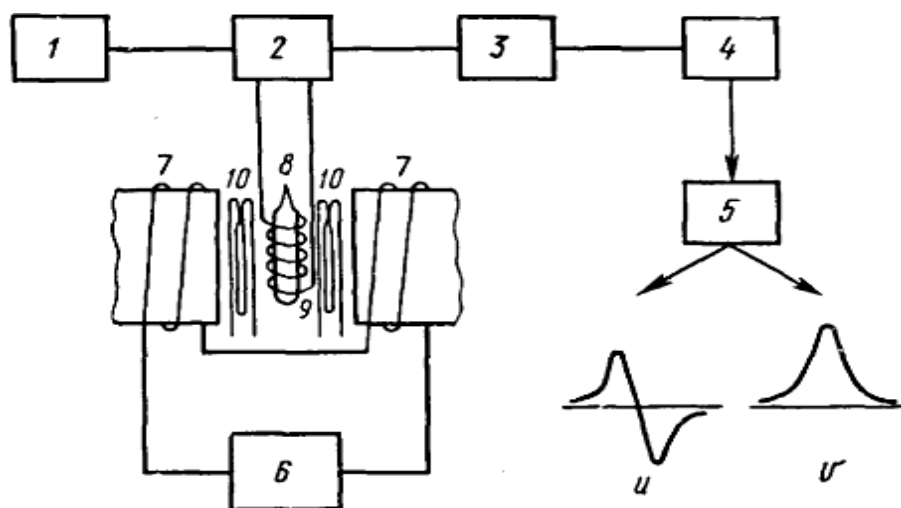
Хімічний зсув (δ) і константа спин-спінової взаємодії (J) тісно пов'язані з будовою молекули. Вони дуже чутливі до малих змін в її структурі. Метод ЯМР має високу чутливість і роздільну здатність. Усе це, а також ще ряд інших показників, сприяють тому, що ЯМР-спектроскопія набула дуже широкого застосування для дослідження структури речовин, конформаційного стану їх молекул тощо.

При хімічних реакціях можлива так звана *хімічна поляризація ядер* (ХПЯ), яка викликана нерівномірною «заселеністю» спінових рівнів у томах речовин, які утворюються в процесі хімічних реакцій або внаслідок утворення певних станів атомів (триплетних, радикальних пар та ін.). У таких ситуаціях будуть спостерігатися не зовсім звичайні ЯМР-спектри. Так, аномально висока інтенсивність сигналів поглинання відповідає підвищеній «заселеності» вищих рівнів (негативна хімічна поляризація ядер). Будь-які ЯМР-спектри містять унікальну інформацію про утворення речовин, які мають такі ядра із «заселеними» рівнями, про ці речовини, їх попередників тощо.

Спостереження ефектів ХПЯ в ЯМР-спектрах можливе лише при проведенні реакцій безпосередньо в магнітному полі ЯМР-спектрометрів і при неперервній реєстрації спектрів, оскільки надрівноважна «заселеність» спінових рівнів ядра зберігається тільки протягом часу ядерної (1...30 с) релаксації. Буває ХПЯ двох типів – *інтегральна* (для сигналу в цілому) і *мультиплетна* (спостерігаються різні знаки поляризації у бік вищої та нижчої від центра мультиплету індукції магнітного поля).

Дослідження ХПЯ відкриває великі можливості аналізування механізмів і кінетики хімічних реакцій.

На рисунку 3.2 наведені основні пристрої так званого стаціонарного ЯМР-спектрометра з розгорткою за полем.



1 – генератор високочастотного випромінювання;
 2 – радіочастотний міст; 3 – підсилювач; 4 – детектор (приймач);
 5 – реєструючий пристрій (u – сигнал дисперсії, v – сигнал поглинання);
 6 – генератор розгортки поля (живлення електромагніту);
 7 – полюса електромагніту; 8 – зразок у кюветі (ампулі);
 9 – катушка; 10 – шиміруюча (самоколивна) катушка
 Рисунок 3.2 – Схема будови стаціонарного ЯМР-спектрометра зі змінною індукцією магнітного поля (розгортка за полем)

В ЯМР-спектрометрах зразок у кюветі (ампулі) розміщують у сильне однорідне постійне магнітне поле індукцією 1...10 Тл, яке створюється електромагнітом. Для зміни електромагнітного поля в межах 10^{-2} Тл використовують додатковий так званий *свіелектромагніт*. Джерелом радіохвиль є радіочастотний генератор (осцилятор). У випадку ЯМР-спектрометра з розгорткою у полі при сталому значенні частоти генератора ($\nu = \omega/2\pi$) здійснюють повільне сканування в резонансній області за рахунок плавної зміни магнітного поля (B). При досягненні умов резонансу виникає поглинання енергії випромінювання заданої частоти, яке фіксується реєструючим приладом.

В ЯМР-спектрометрах з розгорткою за частотою лінійно змінюється частота (ω) в часі, а постійне магнітне поле (B) не змінюється.

3.1.2 Імпульсна фур'є-спектроскопія ЯМР

Сучасні ЯМР-спектрометри призначені для досліджень різних ядер, що досягається зміною діапазону частот, які генеруються. Це відноситься як до спектрометрів, що описані вище, так і до *імпульсних фур'є-спектрометрів*, які відзначаються способом генерування високочастотних коливань. Саме можливість отримання спектрів ЯМР високої роздільної здатності була реалізована шляхом фур'є-перетворень (спеціальних

математичних перетворень, запропонованих Ж. Б. Фур'є) так званого *сигналу спаду вільної індукції* (ССИ) після дії короткого (порядку $10^{-5} \dots 10^{-6}$ с) потужного (від 1 кВт) імпульсу електромагнітного поля з несучою частотою ν . Виникає ССИ внаслідок загасання індукованих компонент вектора намагніченості (M), який являє собою суму окремих магнітних моментів ядер:

$$M = \sum_{i=1}^n \mu_{n_i}.$$

Частота ν не обов'язково повинна співпадати з резонансною частотою, оскільки при малій тривалості імпульсу його можна представити як цілий інтервал частот $\Delta\nu$ або суму безкінцевої кількості *гармонік* (грецьк. *harmonikos* – злагодженість, співрозмірний), які є членами розкладення в ряду Фур'є. Цей інтервал обернено пропорційний тривалості імпульсу (t_p).

В інтервалі $\Delta\nu$ завжди знайдеться частота, яка співпадає з резонансною (ν_p). Так, наприклад, мікросекундний імпульс може викликати збудження всіх переходів ядер з резонансними частотами в інтервалі близько 50 кГц.

Практично здійснюється багатоімпульсна (з проміжками між серіями імпульсів у декілька секунд) послідовність накопичення сигналу ССИ і фур'є-перетворень, тобто отриманої інтерферограми за допомогою спеціальних комп'ютерних програм. Інтерферограма являє собою суперпозицію ССИ, є функцією часу $f(t)$ і залежить від спектра резонансних переходів ядер (ЯМР-спектрів), який позначається як функція $F(\nu)$. Для отримання ЯМР-спектрів необхідно вирішити оборотну задачу, що досягається фур'є-перетворенням функції $f(t)$ в $F(\nu)$:

$$F(\nu) = 2\pi \int_0^{\infty} e^{i\nu t} f(t) dt.$$

На рисунку 3.3 наведено сигнал ССИ і отриманий з нього після фур'є-перетворення спектр ЯМР.

Реєстрація сигналів ССИ потребує в сотні разів менше часу, ніж запис ЯМР-спектра на стаціонарному спектрометрі. Час фур'є-перетворення інтерферограми за допомогою комп'ютера також малий. Таким чином, за короткий час може бути накопичено і усереднено багато ЯМР-спектрів, що дає багаторазовий (десятки – сотні разів) виграш у чутливості методу (відношення сигнал / шум).

Використання імпульсної фур'є-спектроскопії ЯМР особливо ефективно при вивченні спектрів ізотопів з низьким природним вмістом. Високочутливі імпульсні фур'є-спектрометри ЯМР із надпровідними соленоїдами дозволяють реєструвати ЯМР-спектри практично всіх ізотопів, які володіють ядерним магнітним моментом.

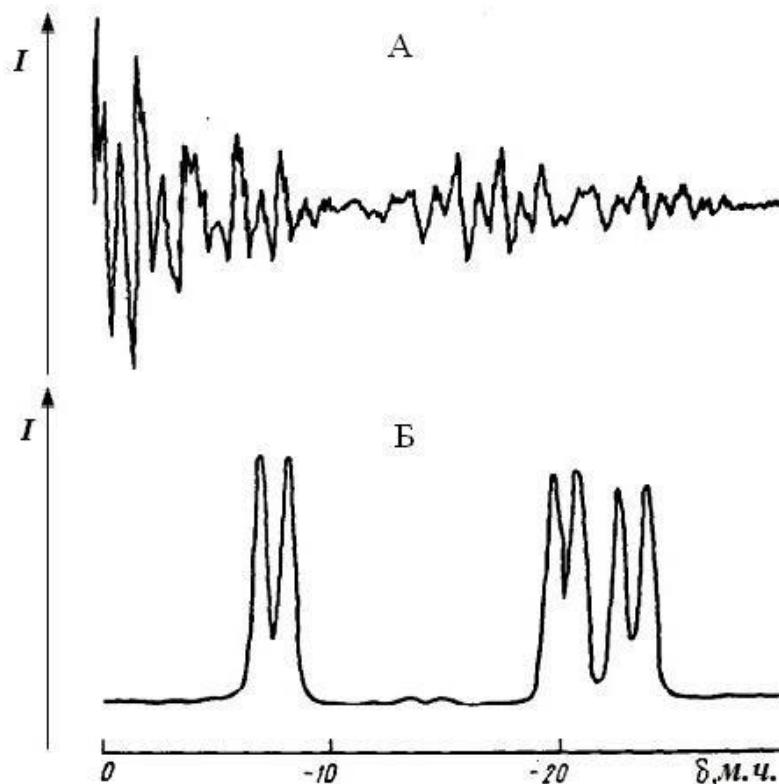


Рисунок 3.3 – Сигнал ССІ (А) і отриманий його фур'є-перетворенням спектр ЯМР ядра ^{11}B у шкалі δ , м.ч. (Б)

Основні переваги імпульсного фур'є-спектрометра ЯМР – це, насамперед, висока потужність генератора (до 1 кВт, тоді як в стаціонарному ЯМР-спектрометрі частки Ватт) імпульсів електромагнітного поля (порядку 0,1...1,0 Тл). Для формування всіх видів імпульсів є модулятор і програмний блок. Фазочутливий детектор забезпечує високе відношення сигналу до шуму. На ЕОМ, яка є невід'ємною частиною спектрометра, покладаються функції як управління спектрометром за заданою програмою або у відповідності до команд, так і накопичення сигналу ССІ, перетворення його на спектр, зберігання, упорядкування і систематизація інформації тощо.

3.1.3 Двовимірна ЯМР-спектроскопія

При багатоімпульсній послідовності проміжки між імпульсами впливають на вигляд ЯМР-спектра, який отримується. У кожному з таких спектрів, які отримані звичайним фур'є-перетворенням, інтенсивність представлена як функція частот ν . Після цього при фіксованому значенні частот в цьому наборі ЯМР-спектрів можна провести ще одне перетворення сигналу ССІ, при цьому представити інтенсивність як функцію часу (t) затримки імпульсів. Якщо це зробити для всіх частот, то в результаті буде отриманий «двовимірний спектр» як функція двох змінних: частоти імпульсу (ν) і частоти слідування імпульсів ($1/t$). Це стало основою розробки

так званої *двовимірної ЯМР-спектроскопії*, яка має ще назву *2D – ЯМР* (англ. *two-dimensional* – двовимірний).

Найбільш інформативним варіантом двовимірної ЯМР-спектроскопії є так звана двовимірна δ -*J-спектроскопія ЯМР*, в якій наводиться залежність інтенсивності спектральних ліній від хімічного зсуву δ і константи спин-спінової взаємодії J . Ці показники відкладаються на взаємно перпендикулярних вісях координат. У цьому випадку фактично тривимірне зображення має вигляд, який наведено на рисунку 3.4.

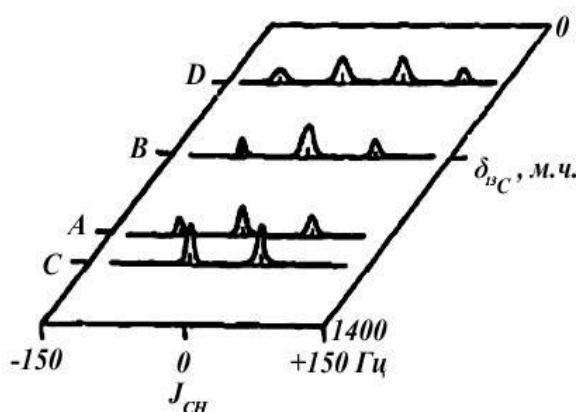


Рисунок 3.4 – Вигляд спектра ^{13}C ЯМР сполуки $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$, отриманий методом двовимірної δ -*J-спектроскопії*

При сталій величині δ отримується інформація про константу спин-спінової взаємодії (J -перетин), а при сталій величині J – про набір синглетних сигналів (δ -перетин).

Перевагою двовимірної ЯМР-спектроскопії є не тільки отримання більшої кількості інформації в одному вимірі, але і високе розрізнення ліній спектра. Разом із тим, цей метод потребує дуже високоякісних пристроїв і більш довгого часу для проведення експерименту, ніж у звичайній імпульсній фур'є-спектроскопії, що обумовлено необхідністю більшої кількості сигналів ССІ.

Нині розробляються методи більш, ніж двовимірної спектрометрії, зокрема 3D-ЯМР.

3.1.4 Подвійний ЯМР-резонанс

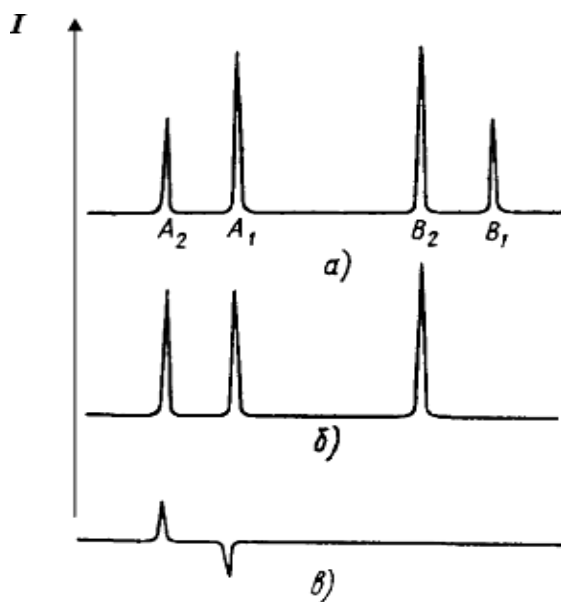
Більшість сучасних ЯМР-спектрометрів надають змоги проводити дослідження в умовах подвійного резонансу, коли додатково до поля реєстрації B_{v_1} накладається друге магнітне поле збудження B_{v_2} , причому як B_{v_1} , так і B_{v_2} перпендикулярні до постійного магнітного поля B . Якщо спостерігається ЯМР-спектр ядер А на частоті ν_1 для системи взаємодіючих

ядер $[AB]$, то частоту ν_2 магнітного поля збудження обирають у резонансній області ядер B . Позначається це таким чином: $A - \{B\}$, наприклад, позначення $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ означає, що ядра ^{13}C спостерігаються, а ^1H – опромінюються.

За ЯМР-спектром, який спостерігається методом подвійного резонансу, крім даних про ядра A отримують також інформацію і про ядра B без прямого спостереження ЯМР-спектрів цих ядер. Деякі результати досліджень можуть бути отримані тільки цим методом.

Якщо в системі $[AB]$ відбувається вплив «заселеності» рівнів одного ядра, наприклад, A на «заселеність» іншого – B , то відбувається так званий *ядерний ефект Оверхаузера* (ЯЕО). На цьому ефекті базується метод *спектроскопії між'ядерного подвійного резонансу* (СМПР або INDOR, від англ. *internuclear double resonance*). У цьому методі при спостереженні тільки ЯМР-спектрів ядер, наприклад, A можна визначити і резонансні частоти ядер B .

Вигляд спектрів подвійного ЯМР-резонансу для ядер A_1, A_2 , і B_1, B_2 системи $[AB]$, наведений на рисунку 3.5.



a – спектр разового резонансу;

б – ефект Оверхаузера при «заселеності» переходів ядра B_1 ;

в – спектр між'ядерного подвійного резонансу, який еквівалентний різниці спектрів *a* і *б*; I – інтенсивність сигналу

Рисунок 3.5 – Вигляд спектрів подвійного ЯМР-резонансу спінової системи $[AB]$ для ядер A_1, A_2 і B_1, B_2

Крім методу між'ядерного подвійного резонансу використовуються також інші варіанти цього методу, наприклад: *метод Тиклінга* супроводжується, як правило, ядерним ефектом Оверхаузера і дублетним розщепленням спектральних ліній. У методі *селективного подвійного резонансу* (СПР) відбувається спрощення ЯМР-спектра за рахунок часткового колапсу (лат. *collapsus* – ослаблений; той, що впав) розщеплення ліній спектра.

Метод *тотального подвійного резонансу* (ТПР) потребує подальшого підвищення потужності другого магнітного поля і характеризується можливістю повного колапсу розщеплення спектральних ліній, які зв'язані з опроміненням ядром.

Для реєстрації ЯМР-спектрів подвійного резонансу застосовуються як стаціонарні, так і імпульсні фур'є-спектрометри ЯМР, які мають різноманітні відмінності за реалізацією принципу роботи.

Розроблено також метод подвійного резонансу, в якому крім магнітного поля реєстрації B_{v_1} на зразок накладаються ще два перпендикулярних магнітних поля – B_{v_2} та B_{v_3} .

3.1.5 Особливості підготовки зразків, підбору розчинників і стандартів для ЯМР-спектроскопії

Агрегатний стан речовини, що досліджується, має велике значення в ЯМР-спектроскопії. Основні труднощі – дипольне розщеплення ліній ЯМР-спектра у твердих зразках і в'язких рідинах. Нині вже розроблено методи дослідження ЯМР-спектрів високого розділення для таких зразків при застосуванні спеціальних прийомів їх приготування, зокрема для ^1H , ^{13}C , ^{14}N і ^{29}Si , інших ядер.

Обмеження в дослідженні ЯМР-спектрів газів, які обумовлені низькою інтенсивністю ліній спектрів, також усуваються використанням високочутливих фур'є-спектрометрів ЯМР. Але все ж таки в більшості випадків ЯМР-спектроскопія застосовується для розчинів нев'язких рідин. При цьому підготовлення для досліджень зразка передбачає вибір кювети, розчинника, методу концентрації розчину, стандарту для визначення хімічного зсуву (δ) і, якщо необхідно, калібрувальних еталонів (стандартів) та інших добавок. Суттєвим є також контроль температури.

Розчин чи рідина, яка досліджується, повинні бути ретельно очищені і відфільтровані від гетерогенних частинок, особливо від парамагнітних і феромагнітних домішок, які викликають сильне розширення ЯМР-спектральних ліній, можливе також їх зникнення. Усе ж таки, деякі парамагнітні комплекси, які є реагентами, що зсувають спектральні лінії, можуть підвищувати роздільну здатність, їх склад строго регламентований і вони застосовуються тільки в певних дослідженнях.

У ЯМР-спектроскопії, особливо за використання ПМР, для розчинення висококонцентрованих зразків застосовують стандартні розчинники, які не містять атомів гідрогену: трихлорид вуглецю CCl_3 , дейтерохлороформ CD_3Cl , дейтероацетон $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, дейтеробензол C_6D_6 та ін. Водночас, якщо застосовується не ПМР, то можна використовувати розчинники, які містять атом гідрогену, зокрема ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, хлороформ CHCl та ін. У випадку вибіркової розчинності зразків

використовують як розчинники, наприклад, CH_3COOH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, D_2O та ін. Різні спеціальні розчинники використовуються для проведення досліджень при високих і низьких температурах, наприклад, дейтеродиметилсульфоксид, фреон-12 та ін.

Оптимальну концентрацію зразка вибирають із врахуванням допустимого відношення сигнал/шум і його розчинності. Наважку речовини m (г), яка потрібна для приготування розчину з концентрацією C визначають за рівнянням

$$m = \frac{V \cdot \rho \cdot C}{M_p(1 - C)},$$

де V – об'єм розчинника;

ρ – густина розчинника;

M_p і M_B – молярні маси розчинника і речовини, що досліджується, відповідно.

Мінімальна концентрація речовини зразка для ЯМР-спектроскопії становить приблизно $10^{-3} \dots 10^{-2}$ моль/дм³.

У ПМР-спектроскопії вміст речовини зразка в розчині виражають, як правило, в молярних частках (%), що зручно при оцінюванні відносних інтенсивностей спектральних ліній.

Стандарти, які використовуються для виміру хімічних зсувів (δ) різноманітні. Поширеними є тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (скорочено ТМС) та 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонієва кислота (ДСС), про яку вже йшлося. На практиці застосовують метод внутрішнього або зовнішнього стандарту. У першому методі стандарт (наприклад, 1–2 краплі ТМС) вводиться безпосередньо в розчин досліджуваного зразка. При цьому необхідно, щоб стандарт був інертним (не утворював асоціатів, не впливав на структуру і т. п. розчинника та речовини, що досліджується). У протилежному, використовують метод зовнішнього стандарту. Для цього розчином стандарту заповнюють ідентичну до вимірювальної кювету меншого діаметра, яка розміщується в основну кювету, і центрують її там певним способом. При цьому методі необхідно вводити поправку на різниці в об'ємах стандарту і розчину, що містить досліджувану речовину.

Для зменшення впливів коливання напруженості зовнішнього магнітного поля зразок, що досліджується, поміщають в кювету у вигляді трубки дуже точного розміру і швидко її обертають.

У ЯМР-спектроскопії різних ядер є свої методичні особливості приготування зразків для дослідження. Так, наприклад, для ЯМР-спектроскопії ^{13}C потрібні, як правило, кювети великого діаметра (8...25 мм), ніж для ПМР (приблизно 5 мм). Існують і інші особливості приготування зразків для дослідження методом ЯМР.

3.2 Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

Метод ЕПР є одним із методів, що доволі широко застосовуються, але не так, як ЯМР-метод. Цей метод використовується тільки для дослідження речовин, яким притаманні *парамагнітні* (грецьк. *para* – біля, при та *Magnetis lithos* – буквально «камінь з міста Магнесії, який проявляє здатність притягувати залізо», тобто є магнітом) властивості. До таких речовин відносяться такі, що мають неспарені електрони – вільні радикали, іон-радикали, комплекси перехідних металів, сполуки у збудженому стані тощо, а також зразки, які містять вільні електрони та інші парамагнітні центри.

Спектроскопію електронного парамагнітного резонансу застосовують у різних дослідженнях медицини і біології, зокрема у фармації ідентифікують та оцінюють якість і безпеку оригінальних і відтворених лікарських засобів, визначають зміни транспортних властивостей в альбуміновмісній пробі з метою здійснення діагностики і контролю альбуміновмісних препаратів, а також досліджують наноструктури препаратів, виготовлених за допомогою сучасних методик нанотехнології тощо.

3.2.1 Умови виникнення ЕПР

Електрони ($\bar{e}$) – стійкі елементарні частинки з масою 0,000548 а.о.м. ($9,1 \cdot 10^{-28}$ г) та електричним зарядом -1 (негативний $4,8 \times 10^{-10}$ абсолютної електричної одиниці). Залежно від енергії, яку вони мають, електрони в атомі групуються на певних *електронних орбітах*. Водночас існують також у середовищах вільні електрони.

Оскільки електрони мають електричний заряд і спі́н (механічний момент обертання), то їм притаманний *магнітний момент* (μ_e), як і ядрам. Явище ЕПР і ЯМР ґрунтуються на одному і тому ж принципі – магнітному резонансі. Різниця між ними полягає в тому, що величина електронного магнітного моменту μ_e набагато більша (майже в 10^3 разів) величини ядерного магнітного моменту μ_n , а також у знаках магнітних моментів і взаємодій. Усе це призводить до серйозних відмінностей в теорії ЕПР і ЯМР, а також в експериментальних дослідженнях.

Наявність магнітного моменту електрона (μ_e) обумовлює можливість появи спінових переходів, які індуковані дією зовнішнього магнітного поля. Ці резонансні переходи з нижчого енергетичного рівня на вищий відбуваються з поглинанням енергії електромагнітного випромінювання в діапазоні 9...35 ГГц (інтервал значень індукції постійного магнітного поля 0,34...1,25 Тл). Саме це явище і називається *електронним парамагнітним резонансом* (ЕПР).

Умови ЕПР – збіг різниці енергій рівнів, між якими відбувається перехід, що залежить від зовнішнього магнітного поля (з індукцією B), з енергією

кванта електромагнітного випромінювання ($h\nu$), тобто

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B,$$

де h – стала Планка, чисельне значення якої дорівнює $6,6252 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

ν – частота електромагнітного випромінювання;

g – константа, яка має назву *фактор спектроскопічного розщеплення* (g -фактор Ланде), який для вільного електрона дорівнює 2,0032;

μ_B – магнітний момент електрона, який має назву *магнітон Бора* ($\mu_B = eh/2mc = 9,27 \cdot 10^{-24}$ А·м²;

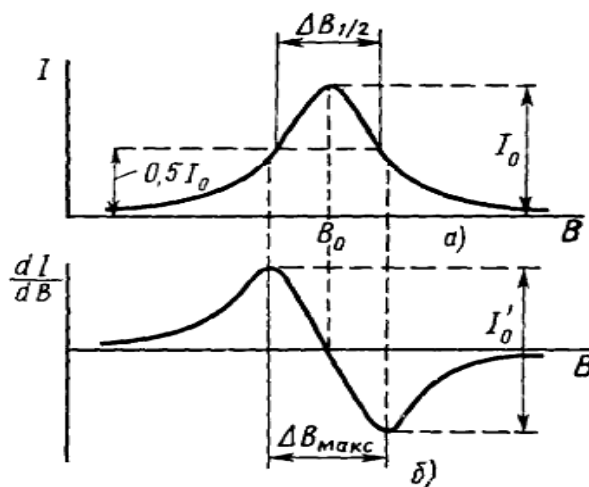
e – заряд електрона;

m – маса електрона;

c – швидкість світла у вакуумі);

B – індукція зовнішнього магнітного поля.

З наведеного вище рівняння виходить, що частота поглинання такого радіочастотного випромінювання (ν) залежить від величини магнітного моменту (парамагнетизму) досліджуваного зразка (μ_B) і індукції магнітного поля (B). Звичайно в серійних ЕПР-спектрометрах підтримують сталою частоту поля і реєструють залежність поглинання квантів електромагнітного поля (пік ЕПР) від індукції магнітного поля. Спектр піка ЕПР відповідає парамагнетизму досліджуваного зразка. Водночас площа ЕПР-піка залежить від концентрації неспарених електронів у зразку. Цю концентрацію можна визначити, якщо попередньо зняти ЕПР-спектр і визначити площу ЕПР-піку зразка, який містить відому концентрацію неспарених електронів і потім з цим ЕПР-піком порівняти ЕПР-пік зразка, що досліджується (прокалібрувати ЕПР-спектрометр).



Залежність інтенсивності поглинання (I) квантів електромагнітного поля (а) і першої похідної (б) від індукції зовнішнього магнітного поля (B)

Рисунок 3.6– Лінія (сигнал) спектра ЕПР

Резонансний сигнал ЕПР звичайно реєструють у вигляді залежності від індукції магнітного поля першої похідної інтенсивності спектра поглинання (рис. 3.6), що дозволяє краще виявляти особливості і розділити (ідентифікувати) структуру спектра.

Для вільного (делокалізованого) електрона, як відмічалось, фактор спектроскопічного розщеплення (g) дорівнює 2,0023, а для зв'язаних електронів, особливо в перехідних металах, цей параметр інший, і величина його зміни характеризує ступінь зв'язування електрона в молекулі.

У хімічних реакціях при утворенні сполук у певних електронних станах (триплетному та ін.) можлива нерівномірна «заселеність» спінових рівнів електронів атомів. Таке явище називається *хімічною поляризацією електронів* (ХПЕ), яке подібне хімічній поляризації ядер (ХПЯ), що розглянуто при описуванні методу ЯМР.

У випадку аномально високої «заселеності» низьких спінових рівнів електронів виникає підвищена інтенсивність сигналів поглинання в ЕПР-спектрах (позитивна ХПЕ), а вищих рівнів – підвищена інтенсивність випромінювання (негативна ХПЕ).

Спектри ЕПР, які отримані при ХПЕ, несуть унікальну інформацію про механізми і кінетику хімічних реакцій, про структуру сполук, які утворюються в хімічних реакціях, та їх попередників тощо.

Спостереження ефектів ХПЕ проводять, як і ХПЯ, за неперервної реєстрації ЕПР-спектрів, безпосередньо при проходженні хімічної реакції в магнітному полі ЕПР-спектрометра.

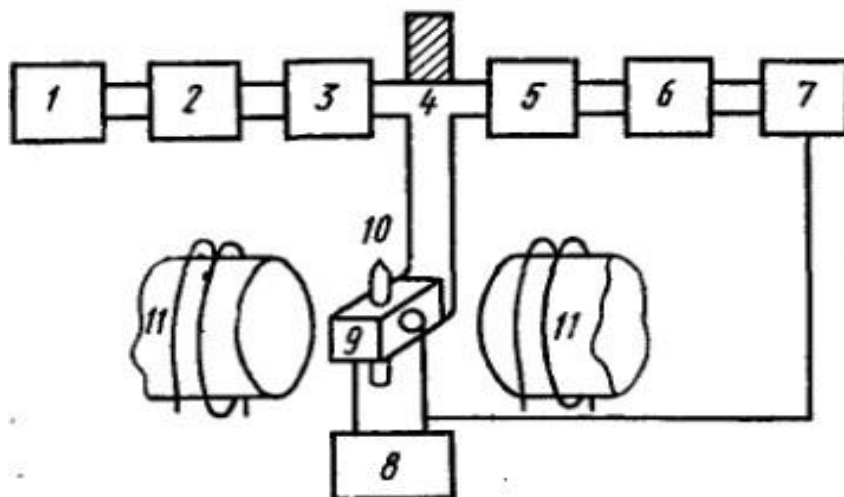
Взаємодія неспарених електронів з іншою частиною молекули викликає так звану *спін-гратчасту взаємодію*, яка призводить до розширення ЕПР-піку. Величина такого розширення також надає інформацію про структуру молекул.

Результатом взаємодії неспарених електронів з магнітним полем ядер атомів є виникнення *надтонкого розщеплення ЕПР-піків*, яке надає інформацію про розташування атомів у молекулах.

Надтонке розщеплення у вільних радикалах на протонах (ядрах атому гідрогену) спостерігається в магнітному полі напруженістю 300 мТл і надає інформацію, яка аналогічна отриманій за допомогою ЯМР з високим розділенням. Тому методи ЕПР і ЯМР взаємно доповнюють один одного.

Принцип устрою і дії ЕПР-спектрометрів подібні з ЯМР-спектрометрами, а відмінності зв'язані, в основному, з різними областями частот і діапазону індукції (напруженості) зовнішнього магнітного поля. Звичайно серійні ЕПР-спектрометри розраховані на отримання ЕПР-спектрів при частотах 9,5 ГГц (Х-смуга), 25 ГГц (К-смуга) і 35 ГГц (Q-смуга), а індукція магнітного поля змінюється в діапазоні 0,34...1,25 Тл. Дослідження на Х-смузі проводяться, звичайно, з розчинами та при вивченні систем, які

не потребують дуже високого розділення спектрів. При більш високих частотах та індукції зовнішнього магнітного поля найчастіше досліджуються тверді зразки малого розміру при низьких температурах. На рисунку 3.7 наведена схема ЕПР-спектрометра.



1 – клістрон; 2 – феритовий ізолятор; 3 – атенюатор (послаблювач);
4 – радіочастотний міст; 5 – детектор (приймач); 6 – підсилювач;
7 – реєструючий пристрій; 8 – модулятор; 9 – запона резонатора;
10 – зразок у кюветі (ампулі); 11 – електромагніт
Рисунок 3.7 – Схема будови ЕПР-спектрометра (основні пристрої)

Від надвисокочастотного джерела хвиль, в якості якого використовують *клістрон* (грецьк. *klýzo* – прибій хвилі та *elektron* – смола, бурштин, той, що має відношення до електрики), який є одним із типів надвисокочастотних ламп, потік електромагнітного випромінювання спрямовується за хвилеводом до феритового ізолятора, який попереджує зворотний потік випромінювання, і після його проходження та атенюатора (послаблювача), цей потік потрапляє в радіочастотний міст. На одному плечі цього моста знаходиться кювета зі зразком, яка розміщена між полюсами електромагніта. Кювету розміщають у запоні резонатора, її розмір вибирають таким, щоби утворювалася стояча хвиля. Зразок, що досліджується, розміщують в області найбільшої щільності енергії, а запону зі зразком встановлюють так, щоб положення зразка відповідало також області однорідності зовнішнього магнітного поля. При виконанні умов резонансу і поглинання енергії випромінювання виникає розбалансування радіочастотного моста і радіочастотний сигнал, який проходить, потрапляє на детектор (як правило, кристалічний). Отриманий з нього сигнал підсилюється та реєструється самописцем і сполучений з приладом комп'ютером. Використовують звичайно модуляцію магнітного поля малою частотою, а також фазочутливий детектор, який перетворює сигнал на першу його похідну кривої поглинання. У ЕПР-спектрометрах, в яких стабілізована частота, для досягнення умов резонансу, розгортка ведеться за магнітним полем.

3.2.2 Методи спінових міток і спінових «пасток»

Значно розширюються межі використання ЕПР-спектроскопії за використання методів *спінової мітки* і *спінових «пасток»*. У першому з них стабільний нереакційноздатний вільний радикал з характерним ЕПР-спектром приєднують до молекули, яка не містить неспарених електронів, тобто не має ЕПР-спектра. Такою міткою може бути, наприклад, $(R_1R_2)-N-O$. Залежно від характеру зв'язку мітки та її оточення, вона може бути зв'язана жорстко з молекулою, тоді виникає *анізотропія* (грецьк. *anisos* – нерівний та *tropos* – властивість), тобто зміна властивості в плані ЕПР-спектроскопії даної молекули, або мати деякий ступінь вільного обертання. Вигляд ЕПР-спектра в будь-якому випадку слугує джерелом інформації про вихідну молекулу. Можуть застосовуватися відразу і дві мітки, які приєднуються до різних частин молекули.

У методі спінових «пасток» у досліджувану систему вводиться непарамагнітна «пастка», яка реагує з короткоіснуючим радикалом, наслідком чого є утворення стабільного радикала. За допомогою дослідження його ЕПР-спектрів отримують інформацію про процеси утворення нестабільного радикала, участі його в хімічних реакціях тощо. Прикладом «пастки» може слугувати нітробензол, який фіксує радикали в ході реакції окиснення.

За ЕПР-спектрами утвореного радикала судять про нестабільний радикал (R).

3.2.3 Метод подвійної ЕПР-спектроскопії

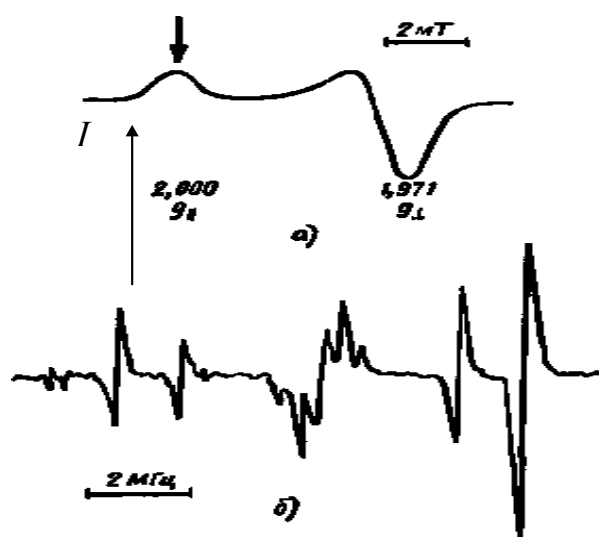
Існує декілька методів множинної ЕПР-спектроскопії, основними з яких є *подвійний електрон-ядерний резонанс* (ПЕЯР) і *електрон-електронний подвійний резонанс* (ЕЕПР). Основною метою розвитку даних спеціальних методів є підвищення спектрального розділення.

У методі ПЕЯР одночасно діють на систему при нерозділеній надтонкій структурі в ЕПР-спектрі двох змінних магнітних полів, одне з яких викликає електронні, а інше ядерні переходи.

Сpektри ПЕЯР, які залежать від магнітних властивостей ядер, із якими здійснюється надтонка взаємодія неспарених електронів, можуть використовуватися для ідентифікації ядер і структурно-аналітичних досліджень подібно ЯМР. Основне їх застосування – вивчення систем із складними і «розмитими» ЕПР-спектрами, оскільки ефект ПЕЯР спрощує завдання інтерпретації спектрів та дозволяє проводити ідентифікацію і вимір слабких взаємодій.

На рисунку 3.8 наведені спектри ЕПР і ПЕЯР замороженого розчину комплексу титану з циклооктатетраєном і циклопентадієном.

У дослідженнях ПЕЯР встановлюється індукція постійного магнітного поля, яка відповідає сигналу ЕПР для паралельної компоненти g -фактора ($g_{\parallel}$, помічено стрілкою на рис. 3.8), і проводиться розгортка за областю частот ПМР (^1H) при цій індукції магнітного поля. Таким чином, отримується спектр подвійного електрон-протонного резонансу (^1H -ПЕЯР) з добре розділеною структурою. На рисунку 3.8, де наведений цей спектр, зображено два широкі дублети, з яких безпосередньо визначається взаємодія компоненти константи $g_{\parallel}$ локалізованого неспареного електрона з ^1H циклів C_8H_8 і C_5H_5 (центральна група лінії обумовлена ^1H розчинника – толуолу). Якщо провести такий же експеримент із визначенням сигналу ЕПР, який відповідає $g_{\perp}$, то встановлюються перпендикулярні компоненти взаємодії.



a – ЕПР; б – ^1H – ПЕЯР

Рисунок 3.8 – Спектри при встановленому значенні індукції магнітного поля (помічено стрілкою) для замороженого розчину $[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_8) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5)]$ у толуолі

У методі ЕЕПР також на систему діють двома змінними магнітними полями, які викликають електронні переходи. Ефект у цьому випадку полягає в зміні відносної інтенсивності ліній багатокomпонентного ЕПР-спектра.

Спектри ЕЕПР отримують для одного електронного переходу при опроміненні («накачці») частотою іншого електронного переходу. Зміна інтенсивності лінії ЕПР (R) на частоті ν_0 при насиченні іншого переходу з частотою ν_p визначається, як ефект ЕЕПР, відношенням

$$R = \frac{I_0 - I}{I_0},$$

де I і I_0 – інтенсивність лінії спектра за наявності і відсутності опромінення («накачки»), відповідно.

У відповідності до принципів методів подвійної ЕПР-спектроскопії технічне забезпечення цих методів має свої особливості. Так, у спектрометрах, де реалізуються ці методи, є два джерела мікрохвильового випромінювання (спостереження та «накачки») і дві реєструючі системи. Необхідна також можливість перебудови частоти джерел випромінювання в широкому діапазоні, тобто розгортка за частотою, на відміну від звичайних ЕПР-спектрометрів, де, як правило, здійснюється розгортка за магнітним полем. Існують також імпульсні ЕПР-спектрометри, які подібні фур'є-спектрометрам ЯМР з реєстрацією електронного спінового сигналу.

3.2.4 Особливості приготування зразків для ЕПР-спектроскопії

У ЕПР-спектроскопії важливим є спосіб приготування зразків для досліджень. Цим методом можна досліджувати гази, розчини, заморожені розчини, монокристали, порошки. Найзручнішими для ЕПР-спектроскопії є зразки, в яких генеруються при опроміненні парамагнітні центри. У цьому плані для досліджень найбільш підходять тверді тіла та заморожені у рідкому азоті (-196°C). Слід зауважити, що зниження температури дозволяє стабілізувати на тривалий час навіть надзвичайно реакційноздатні радикали, наприклад, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ та ін.

При дослідженні іонів перехідних металів часто застосовують техніку вирощування монокристалів з ізоморфно заміщеною парамагнітним іоном ґраткою діамагнітної речовини. Коли монокристал не вдається виростити, то досліджують порошки, які містять парамагнітні іони і отримані осадженням.

При доборі розчинників для розчинів, які заморожуються, необхідно пам'ятати, що вода і спирти мають високу діелектричну проникність, тому сильно поглинають енергію мікрохвильового випромінювання.

Слід мати на увазі також те, що скло «Пірекс», із якого можуть бути виготовлені кювети (ампули) для зразка, що досліджується, певною мірою теж здатні поглинати радіочастотне випромінювання, а також давати ЕПР-сигнал. Тому, коли відношення сигнал / шум мале, то краще використовувати кювети для зразка з кварцу.

3.3 Мас-спектрометрія

Мас-спектроскопія є одним з високоефективних методів експрес-аналізу і встановлення будови як індивідуальних сполук (природних і синтетичних), так і їх сумішей. Завдяки високій чутливості (для аналізування необхідно всього $10^{-9} \dots 10^{-6}$ г досліджуваної речовини, навіть тоді, коли її частка становить $10^{-6} \%$) і можливості використовувати в комбінації з газовою

і рідинною високоефективною хроматографією, цей метод набув широкого застосування в органічній, біоорганічній, біологічній, фізичній, аналітичній і медичній хімії, в нафтохімії, фармакології, токсикології, судово-медичній експертизі, охороні навколишнього середовища, контролі виробництва та ін.

Успішне застосування мас-спектрометрії для встановлення будови органічних сполук засноване на використанні як фундаментальних теоретичних розробок, так і емпіричних закономірностей і правил, які отримані при дослідженні великої кількості сполук, що відносяться до різних структурних класів.

Одним із способів встановлення будови сполук, які досліджуються методом мас-спектроскопії, є автоматичне порівняння спектра, який отримується, з банком спектрів, що введені в пам'ять потужного комп'ютера. Ідентифікація речовини, яка досліджується, можлива тільки тоді, коли в цьому банку міститься спектр саме цієї речовини. Тому даний спосіб не придатний для встановлення будови нових сполук, які синтезовані або виділені з природних джерел. Нині існують спеціальні програми для автоматичної інтерпретації мас-спектрів за допомогою комп'ютера.

3.3.1 Умови мас-спектроскопії та її характеристика

Метод мас-спектроскопії базується на явищі *іонізації* (грецьк. *іон* – той, що іде) – перетворенні нейтральних атомів або молекул на іони, яке протікає за час $10^{-15} \dots 10^{-17}$ с, і викликається дією іонізуючого випромінювання (α -, β -, γ - та інших випромінювань), високих температур, під впливом хімічних реакцій, електричного поля та ін.

Зазвичай в мас-спектрометрах для іонізації сполук використовується метод *електронного удару* (ЕУ), оскільки він найрозробленіший. Якщо енергія таких «ударяємих» електронів $(1 \dots 2) \times 10^{-18}$ Дж, то утворюються однозарядні іони (молекули втрачають один електрон). Утворені молекулярні іони мають відношення маси до заряду m/e , яке відповідає масі молекул вихідної речовини. Низька енергія електронів, що викликають іонізацію молекул, зменшує вірогідність іонізації певної частини молекул, потенціал іонізації яких за різних причин може бути вищим. Крім того, однобічна інформація зменшує можливість аналізування. Тому, як правило, для іонізації молекул речовини, яка досліджується, використовують електрони з енергією $1,12 \times 10^{-17}$ Дж (70 еВ), що дозволяє отримувати заряджені фрагменти різної маси. Це збільшує аналітичні можливості. Спосіб, яким фрагментуються молекули досліджуваної речовини (утворення фрагментів), є індивідуальною характеристикою кожної речовини. Іонізацію молекул

речовин, що досліджуються, можна викликати, як відмічалось, не тільки бомбардуванням електронами, але, наприклад, сильним електричним полем (*польова іонізація*), опроміненням УФ-світлом із довжиною хвилі менше 20 нм (*фотоіонізація*) та ін. У певних випадках це підвищує чутливість мас-спектроскопічного методу. Поряд з іонами вихідної речовини, виникають іонізовані «уламки» меншої молекулярної маси. Утворені іони, як правило, мають позитивний заряд. Їх розділяють за величиною відношення маси до заряду (m/e), яка називається *масовим числом*. Більшість іонів, які утворюються при іонізації досліджуваної речовини, є однозарядними, тобто молекули та їх «уламки» (фрагменти) втрачають по одному електрону. Такі іони можна розрізнити за масою. У певних випадках можуть утворюватися багатозарядні іони. Очевидно, що для тих із них, які мають однакову масу, відношення m/e , буде у стільки разів менше, у скільки разів їх заряд більше.

Мас-спектри являють собою великий набір піків різної висоти, розміщених відповідно до m/e іонів молекул речовин, що досліджуються, та їх «уламків». Система координат становить, як правило, таку, що за віссю абсцис відкладають значення m/e , які калібровані відносно значення m/e іона вихідної речовини (у мас-спектрі пік, що відповідає найбільшій масі, основний пік), а за віссю ординат – значення у відсотках амплітуди інтенсивності піків відносно амплітуди основного піка.

При кількісному визначенні проводять відповідні перерахунки на результати дослідів з еталонами.

Типи іонів, які реєструються в мас-спектрометрії. Іони, які утворюються при іонізації молекул, називаються *молекулярними іонами з масовими числами M^+* . Вони мають «час життя» близько 10^{-5} с. Масове число (m/e) таких однозарядних іонів дорівнює молекулярній масі молекули речовини, що досліджується. Інтенсивність піків цих іонів залежить від стабільності і варіює в широких межах. Найбільша стабільність притаманна M^+ , сполуки яких мають π -електронні системи. Якщо пік M^+ відсутній у спектрі, що знятий при бомбардуванні електронами з енергією $1,12 \times 10^{-17}$ Дж (70 еВ), то його, звичайно, не вдається зафіксувати і в спектрі, який знятий при більш низьких значеннях іонізуючої напруги. У цьому випадку визначити молекулярну масу іноді можна і в результаті часткової інтерпретації мас-спектру в області високих масових чисел.

У деяких випадках, коли утворюються малостабільні M^+ (етери, аміни, нітрили та ін.), доцільно підвищувати тиск у джерелі іонів. Але в цьому випадку можливе виникнення в спектрі піків $[M+1]^+$ і $[M+2]^+$, що необхідно враховувати. Слід зауважити, що хоча інтенсивність таких піків, які можуть виникати і за інших умов, у відношенні до такої у M^+ значно менша, але вони уточнюють елементарний склад речовини, що досліджується.

У мас-спектрометрах низького і середнього розділення (з малою і середньою роздільною здатністю, див. нижче) масове число піка M^+

має цілочисельні значення, тому воно надає змоги визначити лише молекулярну масу сполуки в розрахунку на найбільш розповсюджені ізотопи хімічних елементів, які входять до молекул речовини, що досліджується. У мас-спектрометрах з високим розділенням, масове число M^+ визначається, як правило, з точністю до 0,001 а.о.м. і менше, що дозволяє встановлювати хімічний елементарний склад іонів.

Розглянемо, як приклад, мас-спектр CO_2 . При іонізації цієї молекули утворюються такі іони: CO^+ , CO^+ , O^+ , O^+ , C^+ . У мас-спектрі їм відповідають піки зі значеннями m/e : 44, 28, 32, 16 і 12, а також піки, які відповідають природним ізотопам тих же «уламків», наприклад, $^{13}\text{C}^+$ ($m/e = 13$) і $^{13}\text{CO}^+$ ($m/e = 45$). Амплітуди цих «ізотопних» піків дуже малі, оскільки ці ізотопи присутні в дуже малій кількості, а самі піки надзвичайно вузькі (так звані *мінорні піки*). Виключення становить стабільний ізотоп ^{12}C , вміст якого великий у біологічних зразках.

Здатність мас-спектрометра розділити два іони з мало відмінними масами m_1 і m_2 та з однаковим зарядом, визначає *роздільну здатність* (P). Вона обчислюється за формулою

$$P = \frac{m_2}{m_2 - m_1}.$$

Роздільна здатність залежить від конструкції мас-спектрометрів і для однофокусних вона сягає 10^4 , а з подвійним фокусуванням – 10^5 .

«Уламкові» іони. Такі іони можуть утворюватися в результаті простого гетеро- або гемолітичного розриву хімічних зв'язків (відщеплення алкільного радикалу, вихід аліфіна з алкільного іона, алільний, бензойний і ретродієвий розрив, утворення онієвих і ацильних іонів тощо). Інший шлях – перегруповання хімічних елементів або цілих груп атомів від однієї частини молекули до іншої, що призводить до розриву хімічних зв'язків, які не притаманні цій молекулі (міграція атомів Гідрогену, окремо чи у складі групи атомів, зокрема H_2S , CH_3OH , CH_3COOH тощо, скелетні перегруповання та ін.).

Метастабільні іони. Основні іони, які обумовлюють мас-спектр сполуки, що досліджується, виникають безпосередньо в іонізаційній камері, звідки вони за час 10^{-6} с направляються в безпольовий простір між іонним джерелом і магнітним аналізатором. Якщо іон розпадається не в іонізаційній камері, а в цьому просторі, то виникають так звані *метастабільні іони*. Це іони, які заново виникають і мають відмінності за швидкістю від тих, що утворилися в іонізаційній камері. У мас-спектрі такі іони проявляються у вигляді *дифузних* (лат. *diffusio* – розповсюдження, розтікання) *піків*, форма яких має відмінності у порівнянні з формою основних піків. Масові числа таких піків мають дробні значення. Маса іона (m^*), який формує дифузний пік, визначається рівнянням

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1},$$

де m_1 – маса більш важкого іона, а m_2 – менш важкого іона.

Це означає, що «уламковий» іон з масою m_2 утворюється при розпаді іона з масою m_1 .

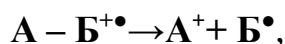
Багатозарядні іони. Поряд з піками звичайних, однозарядних іонів, у мас-спектрах, як вже відмічалось, зустрічаються піки дво- і навіть тризарядних іонів. Їх поява обумовлена видаленням з атомів при їх іонізації двох або трьох електронів. Найчастіше багатозарядні іони утворюються при іонізації ароматичних сполук.

3.3.2 Деякі правила мас-спектрометрії

Більшість хімічних елементів, які входять до складу органічних молекул, мають або парну масу основних хімічних елементів і парну валентність (C, O, S, Si, Ge, Pb та ін.), або непарну масу і непарну валентність (H, F, Cl, Br, I, As, Sb та ін.). Тільки Нітроген (N) має парну масу і непарну валентність. Тому сполуки, які містять у молекулі непарне число атомів азоту, мають непарне масове число M^+ , а для сполук з парним числом атомів азоту, характерне парне масове число M^+ . Це так зване «азотне» правило мас-спектрометрії.

Залежно від кількості атомів N і кількості хімічних зв'язків, які розриваються при утворенні «уламків» іонів, вони мають парну чи непарну масу.

«Парно-електронне» правило мас-спектрометрії полягає в тому, що іон-радикали (непарне число електронів) можуть елімінувати (лат. *eliminare* – видалення, виганяти за поріг) як радикали, так і парно-електронні нейтральні молекули, тоді як тільки іони (парне число електронів) можуть втрачати лише нейтральні парно-електронні частини, але не радикали:



де індекс «+» означає позитивний заряд, «+•» – позитивно заряджений радикал, «•» – електронейтральний радикал.

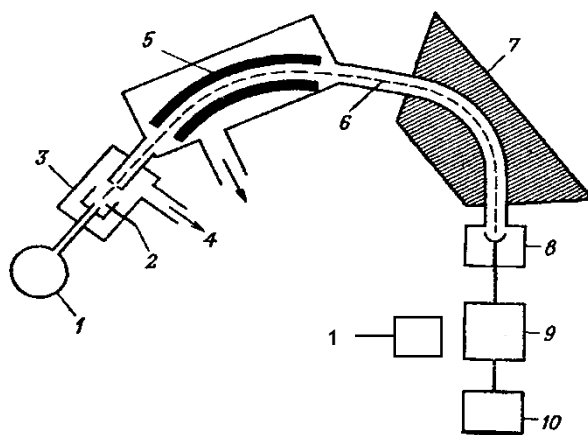
Існують певні виключення з цього правила. Одне з них – розпад полігалогенідів шляхом поступового викиду атомів галогену.

Правило Стівенсона – Одєе полягає в тому, що при розпаді молекул при їх бомбардуванні електронами позитивний заряд локалізується в «уламці», який характеризується найменшою енергією іонізації.

У ненасичених системах утруднений розрив зв'язків. Розрив зв'язків, які належать арильній, вінільній або етинільній групам, звичайно відбувається внаслідок низької стабільності насиченості іонів чи радикалів, які утворюються. У мас-спектрах аліфатичних олефінів і ацетиленових сполук є спектри іонів, які формально відповідають розриву С–С-зв'язків біля подвійного чи потрійного зв'язку. Насправді їх виникнення обумовлене складними перегрупуваннями молекул при їх бомбардуванні електронами, що супроводжується міграцією кратних зв'язків.

3.3.3 Техніка і особливості досліджень методом мас-спектрометрії

Існують мас-спектрометри з одинарним і подвійним фокусуванням. Останні більш чутливі. Схема такого мас-спектрометра (основні пристрої) наведена на рисунку 3.9.



1 – резервуар з парою зразка; 2 – твердий зразок; 3 – іонізаційна камера;
4 – вакуумний насос; 5 – електростатичне поле; 6 – траєкторія іонів;
7 – магніт; 8 – детектор (приймач); 9 – помножувач; 10 – реєструвальний пристрій (самописець, комп'ютер); 11 – ЕОМ, яка містить банк мас-спектрів та програми їх автоматичної інтерпретації

Рисунок 3.9 – Схема будови мас-спектрометра з подвійним фокусуванням (основні пристрої)

Для того щоб іони досліджуваної речовини не взаємодіяли з молекулами повітря і не утворювали внаслідок цього побічні продукти, дослідження проводять у високому вакуумі (тиск не більше 10^{-5} Па).

Речовини, які легко випаровуються (при 100...200 °С мають тиск 1,3 Па або менше) можна розмістити в резервуарі, який зв'язаний з іонізаційною камерою. Через різницю тиску між парами зразка в резервуарі

та іонізаційній камері (в ній тиск 10^{-5} Па) молекули зразка через діафрагму потрапляють в іонізаційну камеру. Зразки малолетких речовин вміщують безпосередньо в іонізаційну камеру і там їх випаровують електроспіральним методом.

Розділення після іонізації іонів, що виникли, у відповідності до значень m/e проводять таким чином. Спочатку їх прискорюють електричним полем, а потім подають у магнітне поле, де вони відхиляються від своєї першопочаткової орбіти. При зміні напруженості магнітного поля і (або) прискорюючого електричного поля змінюється траєкторія іонів і на щілину детектора (приймача) потрапляють іони з певним значенням m/e . При скануванні потоку іонів у поперечній його площині отримують весь спектр іонів.

Роздільна здатність мас-спектрометрів, крім способів приготування зразків для дослідження, умов в іонізаційній камері, напруженості магнітного поля і прискорюючого електричного поля, способів фокусування іонів на щілину детектора тощо, залежить також від розміру цієї щілини – чим вона менша, тим ця здатність більша. Але при зменшенні ширини щілини детектора знижується чутливість приладу, оскільки зменшується кількість іонів, які потрапляють у детектор. Тому, необхідно з урахуванням мети і поставлених завдань обирати оптимальні розміри щілини детектора. Детекторами мас-спектрометрів, як правило, слугують спеціальні електронні помножувачі. Електричний струм після детектора підсилюється і реєструється самописцем, а також дані вводяться в комп'ютер де, як вже зазначалося, аналізується (порівнюється з банком мас-спектрів) ціла низка речовин.

Сучасні мас-спектрометри наділені мікропроцесорами комп'ютерів, які керують роботою спектрометра та проводять обробку спектрів.

Для правильної інтерпретації мас-спектрів важливо, щоби речовини, які досліджуються, були чистими. Для цього мас-спектрометри, як правило, поєднують з газорідними хроматографами. Після розділення суміші на хроматографі, досліджувані речовини потрапляють для аналізування в мас-спектрометр.

Досить ефективними, як для хроматографії, так і для мас-спектрометрії, виявилися хромато-мас-спектрометри – одні з найпоширеніших сучасних аналітичних приладів. У них різні типи газових, рідинних або іонних хроматографів забезпечують попереднє розділення речовини, а індикацію розділених речовин та вимірювання їх змістів здійснює мас-спектрометр. Тому мас-спектрометри в хромато-мас-спектрометрах здебільшого мають справу не з сумішшю сполук, а з індивідуальними сполуками, які на короткий час надходять на джерело іонів.

4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ

Електрохімічні методи (ЕХМА) – це методи якісного і кількісного аналізування речовин у газуватому, рідкому (в розчинах і розплавах) або твердому стані, які ґрунтуються на електрохімічних явищах у досліджуваному середовищі або на межі поділу фаз і пов'язані зі зміною структури, хімічного складу та концентрації. ЕХМА вирізняються високою чутливістю, точністю, простотою апаратури, можливістю автоматизації. В електрохімічному аналізі аналітичним сигналом є електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначуваного компонента. Успішний розвиток фундаментальних досліджень в електрохімії і приладобудуванні сприяє великому розмаїттю ЕХМА. Відомо близько 80 методів та їхніх різновидів, що ускладнює класифікацію ЕХМА. В її основу можуть бути покладені різні принципи. Розглянемо деякі з них.

Наприклад, усі ЕХМА можна поділити на три групи:

- група А – методи, зумовлені електродним процесом;
- група Б – методи, зумовлені процесами, які відбуваються у міжелектродному просторі;
- група В – методи, зумовлені зміною структури подвійного електродного шару.

В аналітичній практиці найчастіше використовують методи групи А.

Класифікують методи ЕХМА за способом виконання:

- прямі (іонометрія, пряма кулонометрія, полярографія, вольтамперометрія);
- непрямі (методи титрування з електрохімічною індикацією моменту еквівалентної взаємодії, наприклад, кулонометричне титрування, амперометричне титрування тощо);
- інверсійні (інверсійна вольтамперометрія та ін.).

Традиційно ЕХМА класифікують за типом вимірюваного електричного або електрохімічного параметра (рис. 4.1).

Можна виділити ще дві групи методів, якщо в основу систематизації покласти кількість речовини, яка змінюється в електродному процесі:

- перша група – вся кількість речовини, яка задіяна у процесі перетворення (електрогравіметрія, пряма кулонометрія);
- друга група – лише незначна кількість речовини електроперетворюється (полярографія, вольтамперометрія, пряма потенціометрія).

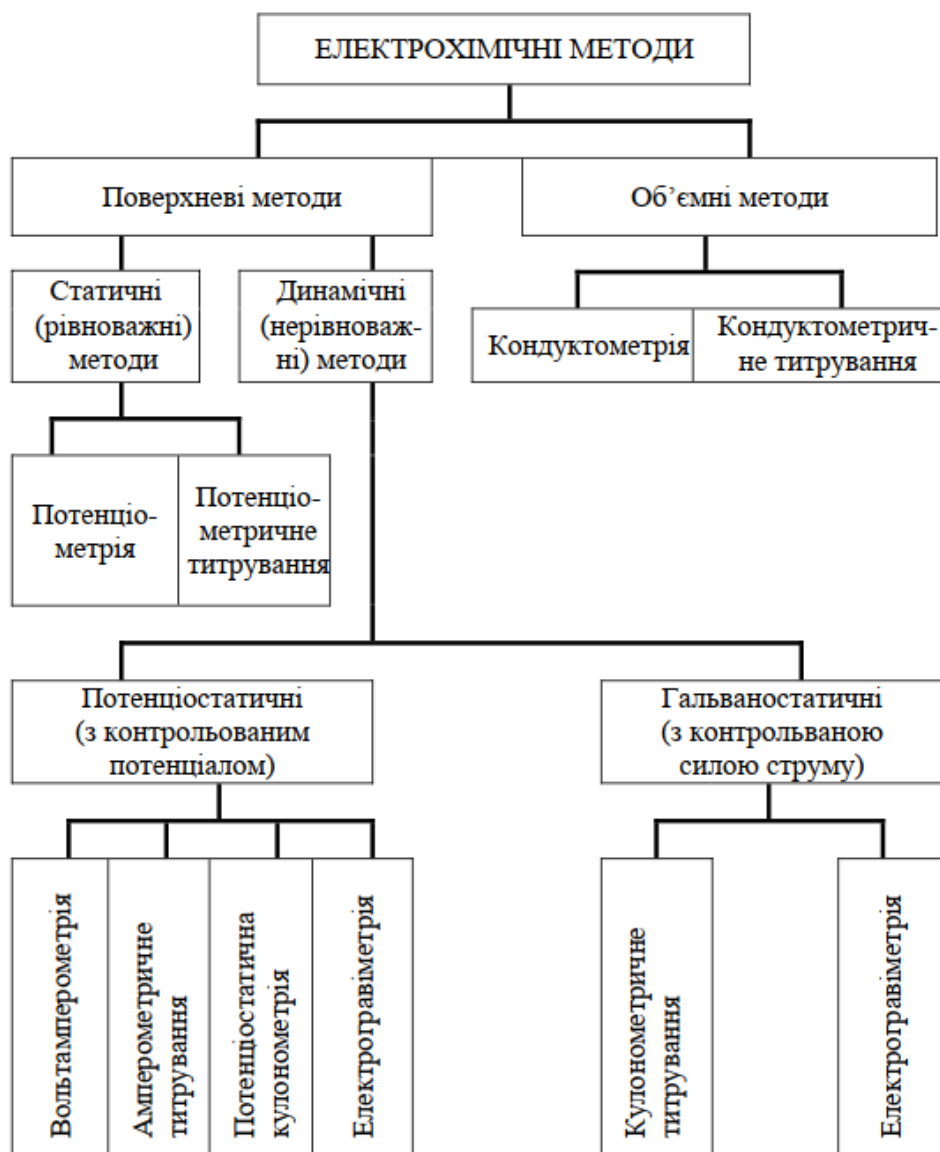


Рисунок 4.1 – Класифікація електрохімічних методів

4.1 Потенціометричні методи аналізування

Потенціометрія – це електрохімічний метод визначення концентрації речовин і різних фізико-хімічних величин, який ґрунтується на вимірюванні потенціалів електродів.

4.1.1 Гальванічний елемент і електродний потенціал

Усі електрохімічні рівноваги ґрунтуються на перетвореннях у гетерогенних системах за участю частинок – носіїв заряду. Між відповідними іонами у фазі металу (тверда фаза) і розчином усталюється рівновага. Система,

яка складається з металу і розчину відповідного іона, називається півелементом (або електродом). Кожен напівелемент складається з двох фаз, одна з яких характеризується електронною, інша – іонною провідністю. Якщо з'єднати між собою два півелементи, то на межі розділу фаз кожного з півелементів відбуватиметься електродна реакція – процес за участю компонентів обидвох фаз, у результаті якого відбувається перенесення іонів або електронів через межу розділу. Рух заряджених частинок зумовлює електричний струм. Варто зазначити, що робота одного з півелементів незалежно від іншого неможлива.

Система, яка складається щонайменше з двох півелементів, де рідкі фази перебувають між собою в електрохімічному контакті, називається **електрохімічною коміркою**. Будь-яка електрохімічна комірка повинна мати щонайменше два електроди та електроліт.

Розчин, який забезпечує направлений рух іонів, називається **електролітом**. Електрохімічна комірка, в якій відбуваються самочинні процеси окиснення-відновлення, і, як наслідок, виникає електричний струм, називається **гальванічним елементом**. Отож, гальванічний елемент є джерелом електричної енергії. Типова електрохімічна комірка – гальванічний елемент – зображена на рисунку 4.2. Для схематичного зображення гальванічних елементів або електродів використовують умовні записи. Форму та символіку схематичного зображення гальванічних елементів визначено рішенням IUPAC. Згідно з цими правилами речовини, які є в одному розчині, записують через кому. Межу розділу твердої і рідкої фаз позначають символом “/” або “|”, а електролітичний контакт рідких фаз двох півелементів – символом “//” або “||”. Півелемент, у якому відбувається самочинний процес окиснення, називають анодом і записують у схемі ліворуч. Півелемент, у якому відбувається самочинний процес відновлення, називають катодом і записують праворуч. Отож, схему гальванічного елемента, зображеного на рисунку 4.2, записують так: $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{Cu}/\text{CuSO}_4$. Анод у гальванічному елементі заряджений від'ємно (заряд «-»), катод – додатно (заряд «+»). Напрямок струму – від анода до катода.

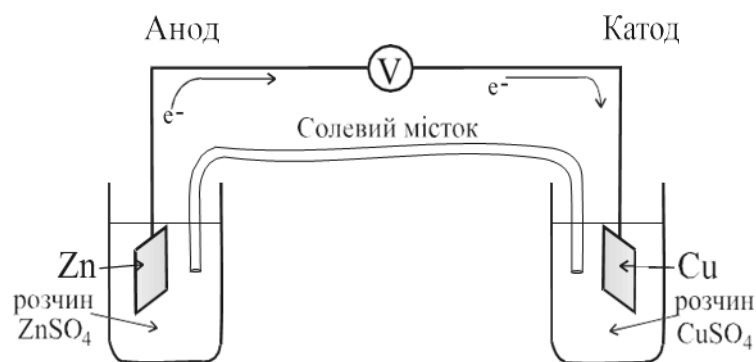


Рисунок 4.2 – Гальванічний елемент з солевим містком

Якщо у коло під'єднати потенціометр, то можна виміряти різницю потенціалів електродів, тобто загальну напругу на електродах комірки.

Цю різницю потенціалів називають рівноважною і вона дорівнює **електрорушійній силі (ЕРС)** комірки

$$ЕРС = E_{\kappa} - E_a + E_{\text{диф}},$$

де E_{κ} , E_a – електродні потенціали катода й анода – двох півреакцій, які становлять комірку;

$E_{\text{диф}}$ – дифузійний потенціал або потенціал рідинного сполучення, який виникає на межі розділу двох рідких фаз (різних електролітів двох півелементів) і зумовлений відмінністю швидкостей дифузії іонів через цю межу.

Відмінності у швидкості дифузії спричинені різницею рухливостей іонів і градієнтом концентрацій. Значення $E_{\text{диф}}$ переважно невідоме, може досягати декількох сотих часток вольт. Це лімітує точність прямих потенціометричних вимірювань. Дифузійний потенціал зменшують і стабілізують за допомогою солевого містка (електролітичного ключа), яким замикають коло. Солевий місток – це скляна трубка, заповнена насиченим розчином електроліту з приблизно однаковими рухливостями катіона й аніона в агар-агарі. Найчастіше це KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 тощо. З підвищенням концентрації електроліту солевого містка потенціал рідинного сполучення зменшується, оскільки послідовні потенціали рідинного сполучення на двох кінцях містка стають рівними за величиною і протилежними за знаком, і так компенсують один одного. Солевий місток також попереджає пряму взаємодію компонентів обидвох півелементів. Потенціал рідинного сполучення солевого містка становить декілька мілівольт або менше і здебільшого його впливом на ЕРС елемента можна знехтувати.

Електродний потенціал – один з головних електрохімічних параметрів. Електродні потенціали пов'язані з півреакціями, які відбуваються на електродах.

З електрохімічної кінетики відомо, що електродні процеси значно відрізняються між собою швидкістю перенесення зарядів на межі поділу електрод – розчин, і, відповідно, швидкістю установаження рівноважного електродного потенціалу ($E_{\text{рівн}}$). Величина $E_{\text{рівн}}$ залежить від співвідношення активностей компонентів окиснювально-відновної системи в приелектродному шарі й описується рівнянням Нернста

$$E_{\text{рівн}} = E_{\text{окис/відн}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окис}}}{a_{\text{відн}}},$$

де E^0 – стандартний потенціал редокс-системи, В;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,312 Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

F – постійна Фарадея, що дорівнює 96 500 Кл/моль;

$a_{\text{окисн}}$, $a_{\text{відн}}$ – активності окисненої та відновленої форм редокс-системи, відповідно.

Підставивши числові значення констант, а також $T = 298 \text{ K}$, і перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових, рівняння Нернста можна переписати у зручній для використання формі

$$E_{\text{рівн}} = E_{\text{окис/відн}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окис}}}{a_{\text{відн}}}.$$

Якщо всі учасники півреакції перебувають у стандартному стані, тобто розчинені речовини є у гіпотетичному одномолярному розчині, в якому їхні коефіцієнти активності дорівнюють 1, то $E = E^0$.

Якщо у рівнянні Нернста замінити активності рівноважними концентраціями

$$a_{\text{окис}} = \gamma_{\text{окис}}[\text{окис.}], \quad a_{\text{відн}} = \gamma_{\text{відн}}[\text{відн.}],$$

де $\gamma_{\text{окис}}$ і $\gamma_{\text{відн}}$ – коефіцієнти активності, то

$$E_{\text{рівн}} = E_{\text{окис/відн}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{окис}}}{\gamma_{\text{відн}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окис}]}{[\text{відн}]} = E_{\text{окис/відн}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окис}]}{[\text{відн}]},$$

де E^0 – реальний або формальний потенціал системи – стала величина тільки за певних умов (t° , μ). Формальний потенціал характеризує систему, в якій концентрації, а не активності, всіх учасників дорівнюють 1. Отож, різниця між величинами стандартного і реального потенціалів для тієї самої окиснювально-відновної пари зумовлена відхиленням γ від 1, тобто впливом різних факторів (іонною силою розчину, гідратацією, асоціацією, дисоціацією та ін.). Тому для аналітичної практики важливішими є значення не стандартних потенціалів, а реальних, які надають змоги передбачити напрям перебігу хімічних реакцій у розчині і потенціал електрода (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Реальні потенціали системи Fe^{3+}/Fe^{2+} ($t = 25^\circ \text{C}$)

Середовище			E^0 виміряний стосовно СВЕ, В
стандартні умови, моль/л			+0,770
HClO ₄	1		0,735
HCl	0,5		0,740
HCl	5		0,640
HCl	10		0,530
H ₂ SO ₄	1,0		0,680
H ₃ PO ₄	2,0		0,460
Na ₂ C ₄ O ₆	0,5	pH 5-6	0,070
K ₂ C ₂ O ₄	1,0	pH 5	0,001
NaOH	10,0		0,680

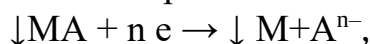
Вираз для розрахунку рівноважного потенціалу залежить від природи електрохімічних реакцій.

1. Якщо один із компонентів редокс-пари тверда фаза – метал, то $M^{n+} + ne \rightarrow M^0$, $a_{M^0} = 1$. Тоді

$$E_{\text{рівн}} = E_{M^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

Наприклад, $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$, $E_{\text{рівн}} = E_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ag}^+}.$

2. Один із компонентів редокс-пари тверда фаза – малорозчинний оксид металу або його малорозчинна сіль, якою покритий метал, або метал занурений у насичений розчин малорозчинного електроліту, що містить однойменний з розчином аніон. Тоді



$$E_{\text{рівн}} = E_{MA/M, A^{n-}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{A^{n-}}.$$

Наприклад, $\downarrow \text{AgCl} + e \rightarrow \downarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, тоді

$$\begin{aligned} E_{\text{рівн}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{K_{s, \text{AgCl}}^T}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{s, \text{AgCl}}^T - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \\ E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{s, \text{AgCl}}^T \end{aligned}$$

Електродний потенціал є функцією активності іонів хлориду, які не окиснюються і не відновлюються.

3. Перебіг електродної реакції визначають газуваті речовини, які адсорбуються поверхнею металу. Такі електроди називають газовими (водневий, кисневий, хлорний та ін.). Наприклад, $2\text{H}^+ + 2 e \rightarrow \text{H}_2$ – визначає $E_{\text{рівн}}$:

$$E_{\text{рівн}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

де p_{H_2} – парціальний тиск водню на поверхні електрода.

Якщо тиск дорівнює 1 атм, то

$$E_{\text{рівн}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}.$$

Щоб одержати такий електрод, треба платинований (для збільшення поверхні) електрод занурити у розчин, насичений газуватими H_2 , O_2 чи Cl_2 .

Величину електродного потенціалу окремого електрода виміряти неможливо. Можна виміряти тільки різницю двох електродних потенціалів. Відносні значення електродних потенціалів знаходять, комбінуючи цей електрод зі стандартним водневим електродом, який є загальноприйнятим міжнародним стандартом. Відповідно до міжнародної угоди потенціал стандартного водневого електрода (СВЕ) умовно прийнятий таким, що дорівнює нулю. Більшість відомих стандартних потенціалів визначені безпосередньо за ЕРС гальванічного елемента, в якому другим електродом був СВЕ. Стандартний електродний потенціал є кількісною мірою відносної рушійної сили півреакції. Знак стандартного електродного потенціалу залежить від того, як поведуть себе електроди стосовно СВЕ. Якщо електрод є анодом, від якого зовнішнім колом до СВЕ рухаються електрони, тобто є негативним полюсом гальванічного елемента, то стандартному електродному потенціалу присвоюють знак «-». У протилежному випадку, коли досліджуваний електрод є катодом, E^0 матиме знак «+». Звертаємо увагу: півреакцію, яка відповідає тому чи іншому потенціалу, завжди записують у формі реакції відновлення. Проте для півреакцій з негативним E^0 самочинною реакцією є реакція окиснення. Отож, знак електродного потенціалу засвідчує, чи буде процес відновлення відбуватись самочинно стосовно СВЕ.

У гальванічному елементі **катодом** завжди є півелемент з більшим значенням електродного потенціалу.

4.1.2 Класифікація електродів у потенціометрії

На практиці у потенціометрії вимірюють різницю потенціалів двох електродів. Електроди у потенціометрії поділяють на електроди порівняння та індикаторні.

Електроди порівняння складаються з фаз постійного хімічного складу і характеризуються відомим, постійним потенціалом, який не залежить від складу досліджуваного розчину.

Потенціали індикаторних електродів лінійно залежать від логарифма активності (концентрації) визначуваних іонів і їх можна описати за допомогою рівняння Нернста.

Електроди систематизують за різними ознаками. Залежно від механізму електродного процесу електроди класифікують на:

- 1) з електронною провідністю;
- 2) з іонно-електронною, тобто змішаною провідністю;
- 3) з іонною провідністю.

Індикаторні електроди поділяють на:

класичні потенціометричні електроди

- інертні (індиферентні) електроди;
- електроди першого роду;
- електроди другого роду;
- електроди третього роду;

мембранні (іон-селективні) електроди.

Залежно від агрегатного стану розрізняють: тверді (срібний), рідкі (ртутний), газові (хлорний) електроди.

4.1.3 Індикаторні електроди

Класичні потенціометричні електроди. *Інертними (індиферентними)* називають електроди, роль яких полягає у перенесенні електронів поміж частинками у розчині, тобто інертні електроди – це електроди з електронною провідністю. Їх виготовляють із хімічно стійких шляхетних металів – платини, золота, паладію, а також з графіту. Використовують для перенесення електронів від окисненої форми до відновленої (чи навпаки), а їхні потенціали залежать від співвідношення активностей цих форм у розчині. Наприклад, для платинового електрода, зануреного у розчин, який містить іони Fe^{3+} і Fe^{2+} , відбуваються такі процеси:

міжфазове перенесення $e_{\text{Pt}} \rightarrow e_{\text{розчин}}$;

наступна реакція $\text{Fe}_{\text{розчин}}^{3+} + e_{\text{розчин}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{розчин}}^{2+}$

сумарна реакція $\text{Fe}_{\text{розчин}}^{3+} + e_{\text{Pt}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{розчин}}^{2+}$.

Потенціал цього електрода дорівнює

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Стандартна конструкція електрода – металевий стрижень, впаяний або вклеєний у нижній кінець пластикової або скляної трубки. За допомогою провідника металевий стрижень приєднують до вимірювального приладу. Платинові електроди використовують для вимірювання окиснювально-відновних потенціалів від -0,1 до +0,9В, золоті – від -1,0 до +0,3В. Хоча інертні металеві електроди не потребують особливо догляду, проте стан їхньої поверхні змінюється від досліду до досліду. Це є причиною поганої відтворюваності таких потенціометричних датчиків і необхідністю градування при кожному чищенні та заміні електрода перед використанням.

Ці електроди практично не використовують у методах прямої потенціометрії, переважно їх використовують для потенціометричного титрування або для забезпечення регулювання потенціалу у виробничих процесах.

Електроди першого роду – це активні металеві електроди, оборотні стосовно власних іонів, що є в розчині. До них належать мідний, ртутний, срібний електроди тощо. Роль активних електродів полягає у перенесенні іонів через межу розділу фаз. Наприклад, для срібного електрода, зануреного у розчин, який містить іони Ag^+ , відбуваються такі процеси:

електрохімічна реакція $\text{Ag}_{\text{метал}} \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{метал}}^+ + e$,

міжфазове перенесення $\text{Ag}_{\text{метал}} \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{розчин}}^+$,

сумарна реакція $\text{Ag}_{\text{метал}} \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{розчин}}^+ + e$.

Потенціал цього електрода дорівнює

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Конструкційно електрод першого роду – це металева пластинка чи стрижень, занурений у розчин добре розчинної солі цього металу.

Електроди другого роду – це системи, в яких відбувається перенесення не власних катіонів матеріалу електрода, а аніонів, які утворюють з іонами металу малорозчинні сполуки. До електродів цього типу належать аргентумхлоридний, меркурійхлоридний (каломелевий) тощо. Складаються електроди другого роду з металевої дротини, покритої плівкою малорозчинної сполуки цього металу, до складу якої входить іон металу електрода, зануреної у розчин електроліту, з однойменним аніоном. Наприклад, аргентумхлоридний електрод – це $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$. Потенціал таких електродів також зумовлений окиснювально-відновним процесом і залежить від активності аніона.

Аналогічно влаштовані електроди другого роду на основі стійких комплексних сполук. Наприклад, для ртутного електрода, зануреного у розчин ЕДТА, який містить незначну і постійну кількість Hg(II) комплексонату ($\text{Hg} / \text{HgY}^{2-}, \text{Y}^{4-}$), відбуваються такі процеси:

електрохімічна реакція $\text{Hg}_{\text{метал}} \leftrightarrow \text{Hg}_{\text{метал}}^{2+} + 2e$,

міжфазове перенесення $\text{Hg}_{\text{метал}}^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_{\text{розчин}}^{2+}$,

наступна реакція $\text{Hg}_{\text{розчин}}^{2+} + \text{Y}^{4-} \leftrightarrow \text{HgY}_{\text{розчин}}^{2-}$,

сумарна реакція $\text{Hg}_{\text{метал}} + \text{Y}^{4-} \leftrightarrow \text{HgY}_{\text{розчин}}^{2-} + 2e$, де Y^{4-} – аніон ЕДТА.

Потенціал цього електрода дорівнює

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Hg}^{2+}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{\beta_{\text{HgY}^{2-}} \cdot a_{\text{Y}^{4-}}} = \\ &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{a_{\text{Y}^{4-}}} - \frac{0,059}{2} \lg \beta_{\text{HgY}^{2-}} = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{a_{\text{Y}^{4-}}}, \end{aligned}$$

$$E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_{\text{HgY}^{2-}}.$$

де

Оскільки HgY^{2-} – винятково стійкий комплексний іон, то його концентрація залишається практично постійною у широкому інтервалі концентрацій ЕДТА. Тому потенціал електрода залежить лише від концентрації Y^{4-} . Можемо записати

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{a_{\text{Y}^{4-}}} = K - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{HgY}^{2-}},$$

де

$$K = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{HgY}^{2-}}.$$

Отож, електроди другого роду – це активні електроди, оборотні стосовно аніонів важкорозчинної або стійкої комплексної сполуки.

Якщо в систему, наведену у попередньому прикладі, ввести іони Ca^{2+} , то усталиться додаткова рівновага $\text{CaY}^{2-} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-}$. Тоді

$$a_{\text{Y}^{4-}} = \frac{\beta_{\text{CaY}^{2-}} a_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

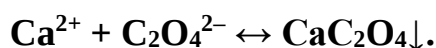
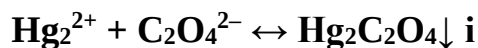
У результаті

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{HgY}^{2-}} a_{\text{Ca}^{2+}}}{\beta_{\text{CaY}^{2-}} a_{\text{CaY}^{2-}}} = K + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{\beta_{\text{CaY}^{2-}} a_{\text{CaY}^{2-}}},$$

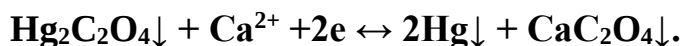
якщо концентрація CaY^{2-} постійна і точно відома, то можемо записати

$$E = K' + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}, \text{ де } K' = K - \frac{0,059}{2} \lg \beta_{\text{CaY}^{2-}} a_{\text{CaY}^{2-}}.$$

Такі електроди називають *електродами третього роду*. За аналогією можна створити електрод третього роду на основі важкорозчинних сполук. Наприклад, ртутний електрод у насиченому розчині $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і CaC_2O_4 , який містить у надлишку іони Ca^{2+} . У такому розчині усталюються рівноваги



Електрохімічну реакцію системи $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{CaC}_2\text{O}_4//\text{Ca}^{2+}$ можна записати так:



$$a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{s,Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{T}}}{a_{\text{Hg}^{2+}}} = \frac{K_{\text{s,CaC}_2\text{O}_4}^{\text{T}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, \text{ звідси } a_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{K_{\text{s,CaC}_2\text{O}_4}^{\text{T}}}{K_{\text{s,Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{T}}} a_{\text{Ca}^{2+}};$$

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_{\text{s,CaC}_2\text{O}_4}^{\text{T}}}{K_{\text{s,Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{T}}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}};$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Ca}^{2+}/\text{Hg, CaC}_2\text{O}_4}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_{\text{s,CaC}_2\text{O}_4}^{\text{T}}}{K_{\text{s,Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{T}}} = \text{const.}$$

Конструкційно електроди третього роду складаються з металевої дротини (стержня), зануреної у розчин двох стійких комплексних сполук або покриті двома малорозчинними солями. Одним з катіонів є іон металу електродного, другим – сторонній електроактивний іон, у розчині є у надлишку.

Мембранні іонселективні електроди. Іонселективні електроди (ІСЕ) – це півелементи, які складаються з іонселективної мембрани (тобто селективної міжфазової межі), внутрішнього розчину та внутрішнього електродного порівняння (стандартна конструкція електродів першого покоління) або з іон-селективної мембрани і твердофазового контакту (твердотілі електроди другого покоління). ІСЕ належать до електродів з іонною провідністю. Для ІСЕ найважливішою частиною є напівпроникна мембрана, яка відокремлює внутрішню частину електроду (внутрішній розчин) від аналізованого і має здатність пропускати іони лише одного виду. Оскільки мембрана прониклива для одного або обмеженої кількості іонів, то ця властивість забезпечує підвищену селективність ІСЕ. За допомогою ІСЕ можна селективно визначати активності одних іонів у присутності інших. Потенціал ІСЕ лінійно залежить від логарифма активності визначуваних іонів у розчині.

Ці електроди відрізняються від класичних потенціометричних електродів, хоча часто містять електрод другого роду як внутрішній електрод порівняння. Іонселективні електроди конструюють на основі різних речовин: моно- і полікристалів, твердих і рідких іонообмінників, хелатів, антибіотиків і т. д. ІСЕ можна класифікувати за різними ознаками: за агрегатним станом, за природою активного компонента мембрани тощо. За **типом мембрани** іонселективні електроди поділяють на:

- електроди зі скляною мембраною;
- кристалічні мембранні електроди (монокристалічні та полікристалічні);
- електроди з рідкою мембраною (з іонообмінною мембраною або з мембраною з нейтральними носіями);
- складні багаточастинні іммобілізовані електроди (газочутливі, ферментні електроди).

До ІСЕ належать також іонселективні польові транзистори (ІСПТ) – електроди третього покоління.

Угорський електрохімік Пунгор класифікував мембранні електроди на дві групи **за механізмом дії речовин**. До першої групи «простих мембранних систем» належать електроди з такими механізмами перенесення:

- хемосорбція – основний потенціалвизначальний процес в електродах на основі осадів, монокристалів, пресованих кристалічних мембран;
- іонний обмін – найпоширеніший механізм перенесення іонів, характерний для електродів з активними кислотними чи основними групами – це скляні електроди та мембранні електроди на основі твердих іонообмінників;
- екстракція – процес, який забезпечує функціонування електродів на основі рідких іонообмінників, мембрано-активних комплексонів, нейтральних носіїв, різних хелатів.

До другої групи «складних мембранних систем» належать електроди з покритою поверхнею: з хімічно неактивним покриттям поверхні електродів, яке забезпечує лише дифузію потенціалвизначуваних компонентів. За таким принципом працюють газочутливі електроди;

- з хімічно активним покриттям електродної поверхні – це ферментні та ензимні електроди.

За **типом полімерної матриці** (каркасу) мембрани ІСЕ класифікують на:

- мембрани з вільними центрами – це гомогенні рідкі мембрани з нейтральними носіями;
- мембрани з фіксованими центрами (скляні електроди, тверді іонообмінники, кристали);
- мембрани з рухомими центрами (електроди на основі рідкофазових іонообмінників, розчинів іонних асоціатів в органічних розчинниках).

Історично першим іонселективним електродом був скляний електрод, який запропонували Габер і Клемансевич у 1934 р. Промислове виробництво іонселективних електродів розпочалося з 1966 р.

Основні положення теорії іонселективних електродів. Селективність мембранних електродів. Теорію мембранних електродів вперше розробили на основі скляних електродів. За цією теорією мембранний потенціал виникає в результаті встановлення рівноваги іонообмінного процесу між розчином і мембраною. Процес перенесення іона через мембрану складається із двох стадій:

- 1) проникнення іона у мембрану;
- 2) переміщення іона всередині мембрани.

В об'ємі мембрани є певна кількість вільних місць (пустот). Іони проникають у мембрану і займають ці місця. Їхній заряд компенсують фіксовані іони мембрани.

Мембранний потенціал E_M , який вимірюють, складається з потенціалу на межі розділу фаз E_B і внутрішнього мембранного потенціалу E_D , зумовленого дифузією іонів всередині мембрани: $E_M = E_B + E_D$.

Якщо в обміні бере участь лише один певний вид іонів, то потенціал на межі розділу мембрана – розчин є функцією складу розчину і мембрани і виражається рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{\text{розч}}}{a_i^{\text{мембр}}},$$

де $a_i^{\text{розч}}$ і $a_i^{\text{мембр}}$ – активність у розчині і у мембрані.

Основна електродна функція $E = f(\ln a_i)$ – пряма лінія.

Для знаходження функції відклику мембранного електрода розглянемо властивості твердої катіонообмінної мембрани, яка розділяє розчини, що містять катіони A^+ і B^+ у різних концентраціях. Якщо у досліджуваному розчині два типи катіонів (A^+ , B^+), які беруть участь в іонному обміні, то між розчином і мембраною устальюється рівновага:



яку можна описати так:

$$K_A = \frac{a_A^{\text{розч}}}{a_A^{\text{мембр}}}; K_B = \frac{a_B^{\text{розч}}}{a_B^{\text{мембр}}}.$$

Відношення

$$\frac{K_A}{K_B} = K_{\text{обм}},$$

де $K_{\text{обм}}$ – константа обміну реакції $A^+_{\text{розч}} + B^+_{\text{мембр}} \leftrightarrow A^+_{\text{мембр}} + B^+_{\text{розч}}$.

За умови, що електричний струм, який протікає через мембрану, близький до нуля, а сума активностей іонів A^+ і B^+ у мембрані постійна ($a = a_A^{\text{мембр}} + a_B^{\text{мембр}}$), можемо записати

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_A^{\text{розч}}(a - a_A^{\text{мембр}})}{a_A^{\text{мембр}} a_B^{\text{розч}}},$$

звідси

$$\frac{a_A^{\text{розч}}}{a_A^{\text{мембр}}} = \frac{a_A^{\text{розч}} + K_{\text{обм}} a_B^{\text{розч}}}{a}.$$

Тоді для потенціалу мембранного електрода одержуємо вираз

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{\text{розч}}}{a_i^{\text{мембр}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_A^{\text{розч}} + K_{\text{обм}} a_B^{\text{розч}}).$$

Проте це рівняння не враховує дифузійного потенціалу, який виникає внаслідок різниці активностей іонів у поверхневих шарах мембрани

(шарах, які контактують з внутрішнім і зовнішнім розчинами). Це призводить до зустрічної дифузії іонів від одного шару до іншого і при різниці швидкостей їхнього руху виникає градієнт електричного потенціалу, тобто дифузійний потенціал. Величина дифузійного потенціалу залежить від чисел перенесення (z) іонів у мембрані. Для іона A^+

$$z_A = \frac{u_A \bar{a}_A}{u_A \bar{a}_A + u_B \bar{a}_B},$$

де u_A і u_B – рухливості іонів A^+ і B^+ у мембрані;
 a_A і a_B – відповідні активності іонів у мембрані.

Врахувавши рухливості іонів, одержимо вираз для потенціалу мембранного електрода

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(2)}}{a'_{H^+(2)}},$$

$$E_m = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)}, a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)}, a_{H^+(2)}}$$

$$E_m = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_x,$$

$$\text{const} = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)} a_{H^+(2)}} = E_{\text{скло}}^0$$

Це рівняння визначає дві головні характеристики мембрани:

- 1) основну електродну функцію мембрани;
- 2) селективність електрода.

Величина $\frac{u_B}{u_A} K_{\text{обм}} = K_{A/B}$ – коефіцієнт (константа) селективності електрода стосовно іонів A^+ – основний параметр, який характеризує селективність мембранного електрода. Коефіцієнт селективності показує, при якому співвідношенні концентрацій визначуваного і стороннього іона останній починає заважати. Значення $K_{A/B}$ змінюється від величин близьких до нуля, до одиниці і більше. Чим менша $K_{A/B}$, тим більш селективний електрод до визначуваного іона. Якщо $K_{A/B} = 10^{-3}$, то чутливість електрода для визначуваного іона в 1 000 разів вища, ніж для стороннього.

Коефіцієнт селективності можна визначити експериментально. Найпростіший метод – це метод окремих розчинів. Для цього треба виміряти потенціал електрода у двох розчинах, які містять окремо визначуваний іон і сторонній іон, причому активності іонів у цих розчинах повинні бути однаковими. Якщо відповідні значення потенціалів для обох іонів описують рівнянням Нернста, то $K_{A/B}$ обчислюють із рівняння

$$\lg K_{A/B} = \frac{E_B - E_A}{2,303RT / n_A F} + \left(1 + \frac{n_A}{n_B}\right) \lg a_A$$

Проте цим методом неможливо врахувати взаємного впливу іонів. Тому краще використовувати інший метод – метод змішаних розчинів. Для цього вимірюють потенціал електрода в розчині з постійною активністю заважаючого іона, a_B і змінними активностями визначуваного іона a_A (активність іона A^+ в точці, в якій простежується відхилення потенціалу електрода від лінійної функції). Значення $K_{A/B}$ розраховуємо за рівнянням

$$a_x = K_{A/B} (a_B)^{n_A/n_B}$$

де n_A і n_B – заряди іонів;

Загалом у присутності m сторонніх іонів з різними зарядами їхній вплив на потенціал мембранного електрода можна виразити за допомогою рівняння Нікольського

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{n_A F} \ln \left[a_A + \sum_{j=1}^m K_{A/j} a_j^{n_A/n_B} \right]$$

де A – основний іон;

j – сторонні іони, $n_A \neq n_j$;

знак «+» для катіонів, а знак «-» для аніонів.

Ідеальний іонселективний електрод повинен володіти специфічним відкликом на визначуваний іон, вплив сторонніх іонів повинен бути дуже малим. Жоден із іонселективних електродів не характеризується ідеальною специфічністю (крім сульфід-срібного електрода).

ІСЕ характеризуються відносною селективністю. Якщо активність a_B стороннього іона дуже мала, $a_A \gg K_{A/B} > a_B$, то маємо рівняння

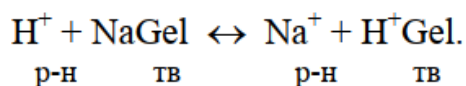
$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg a_A$$

і тоді залежність E від $\lg a_A$ пряма лінія з кутовим коефіцієнтом – $2,303 RT/nF$. Трапляються електроди з неідеальною електродною функцією, коли залежність E від $\lg a_A$ лінійна, але кутовий коефіцієнт менший від нернстівського значення.

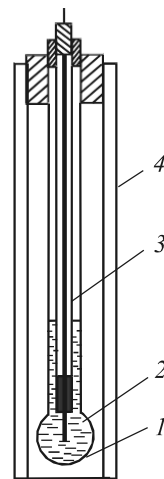
Скляні електроди. Скляний електрод для вимірювання рН – перший іонселективний електрод, відомий з початку ХХ ст. Його активно використовують для вимірювання рН у лабораторіях і у моніторингу. Типову конструкцію скляного електрода зображено на рисунку 4.3.

Для отримання стабільних значень потенціалу перед роботою скляний електрод треба вимочити у 0,1 М розчині HCl або у розведеному буферному розчині (24 год). Поверхня скла поглинає воду і утворюється шар гідратованого гелю. При витримуванні у воді адсорбується 50 мг H₂O на 1 см³ скла. Одночасно утворюються силанольні групи ≡SiOH, й іони натрію у шарі ідратованого гелю замінюються іонами H⁺ із розчину.

У системі встановлюється рівновага



Підготований так електрод, у якому протони поверхні скла є у рівновазі з протонами розчину, використовують для визначення рН.



Тонкостінна скляна куляка (1) заповнена розчином HCl або будь-яким буферним розчином (2). Усередині – аргентумхлоридний електрод (3). Корпус (4) захищає скляний електрод від пошкоджень

Рисунок 4.3 – Будова скляного електрода

Константа рівноваги цієї реакції велика, поверхня гідратованої скляної мембрани складається винятково з кремнієвої кислоти H⁺Gel, за винятком дуже лужного середовища, де концентрація H⁺ мала, а Na⁺ – велика. Якщо скляна мембрана витримана у воді довго, то шар гелю H⁺Gel сягає 5...100 нм. На зовнішньому боці гелю всі порожнини зайняті іонами водню. Товщина мембрани становить ~ 0,03...0,1мм, опір 50...500 МОм. На рисунку 4.4 схематично зображено добре підготовану скляну мембрану.

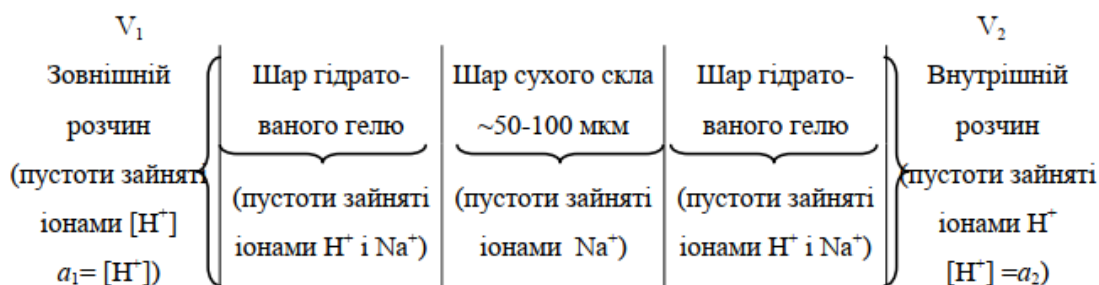
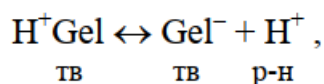
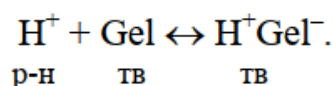


Рисунок 4.4 – Схематичне зображення скляної мембрани

Виникнення мембранного потенціалу у скляному електроді зумовлене розподілом зарядів і міжфазовим стрибком потенціалу на кожній з поверхонь мембрани. Через шар сухого скла струм переносять іони Na⁺, які рухаються від однієї порожнини до іншої. Всередині обох шарів гелю струм переноситься іонами водню і лужного металу. На кожній поверхні розділу гелю і розчину протікання струму супроводжується перенесенням



а на другій поверхні від розчину до гелю



Електродна реакція на скляному електроді підмінена реакцією обміну протонами між розчином і поверхнею скла H^+ (р-н) $\leftrightarrow$ H^+ (скло), тобто не пов'язана з переходом електронів. Іони H^+ на поверхні зовнішньої мембрани є в рівновазі з іонами водню в досліджуваному розчині. Унаслідок перенесення іонів виникає різниця потенціалів між поверхнею скла і розчином:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+(x)}}{a'_{\text{H}^+(1)}},$$

де $a_{\text{H}^+(x)}$ – активність іонів H^+ у досліджуваному розчині;

$a'_{\text{H}^+(1)}$ – активність іонів H^+ на зовнішній поверхні мембрани.

Аналогічно на межі поділу внутрішньої поверхні мембрани виникає потенціал

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+(2)}}{a'_{\text{H}^+(2)}},$$

де $a_{\text{H}^+(2)}$, $a'_{\text{H}^+(2)}$ – активності іонів H^+ відповідно у розчині і на внутрішній поверхні мембрани.

Електродний потенціал мембрани (E_m):

$$E_m = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+(x)} a'_{\text{H}^+(2)}}{a'_{\text{H}^+(1)} a_{\text{H}^+(2)}}.$$

При постійних значеннях $a'_{\text{H}^+(1)}$, $a_{\text{H}^+(2)}$, $a'_{\text{H}^+(2)}$ рівняння має вигляд

$$E_m = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_x,$$

$\text{const} = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{H}^+(2)}}{a'_{\text{H}^+(1)} a_{\text{H}^+(2)}} = E_{\text{скло}}^0$ – константа, яку називають **потенціалом асиметрії**. Потенціал асиметрії зумовлений різницею внутрішньої

та зовнішньої поверхонь скляної мембрани внаслідок різної їхньої напруженості, механічних і хімічних взаємодій, забруднення зовнішньої поверхні в процесі експлуатації. Значення $E^0_{\text{скло}}$ залежить і від константи рівноваги $\text{H}_{\text{р-н}}^+ \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{скло}}$, що характеризує природу скла та інші властивості скляного електрода. Стандартний потенціал скляного електрода не визначають. Щоб усунути вплив потенціалу асиметрії, проводять калібрування електродів за стандартними буферними розчинами. Треба використовувати щонайменше два стандартні розчини, які перекриватимуть весь діапазон вимірюваних рН. Найчастіше градування виконують за нейтральним фосфатним буфером з рН 6,86, а другий буфер вибирають у кислій або лужній ділянці, залежно від потрібного діапазону рН.

Отже, *потенціал мембрани залежить від рН досліджуваного розчину*. Вимірювання рН із скляним електродом зводиться до вимірювання ЕРС гальванічного кола, наприклад, $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} / \text{C}_{\text{H}} + / \text{скло} / \text{HCl} / \text{AgCl}, \text{Ag}$ $\text{EPC} = E_1 - E_2$:

$$E_1 = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-(1)} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(x)}$$

$$E_2 = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-(2)} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{ст})},$$

підставивши значення E_1 та E_2 у вираз рівняння, що описує ЕРС гальванічного елемента, одержимо:

$$\begin{aligned} \text{EPC} &= E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(2)}}{a_{\text{Cl}^-(1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{ст})} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(x)} = \\ &= E^0_{\text{скла}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(x)}, \end{aligned}$$

отже

$$E = E^0_{\text{скла}} - \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

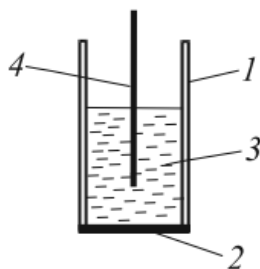
Скляні електроди надають змоги з високою точністю виміряти значення рН в межах від 1 до 10. По краях цього діапазону нахил градувальної залежності дещо нижчий від теоретичного. При $\text{pH} < 1$ виникає *кислотна помилка*, яка залежить від сорту скла мембрани. Причини її виникнення до кінця не з'ясовані. При $\text{pH} > 10$ скляний електрод реагує на зміну концентрації іонів лужних металів, внаслідок чого виникає *лужна помилка*. Лужну помилку можна зменшити, змінюючи склад скла, наприклад, замінивши Na_2O на Li_2O можна зменшити натрієву помилку. Електрод з такого скла можна використовувати для вимірювання рН аж до рН 13.

З іншого боку, чутливість скляної мембрани до іонів лужних металів використовують для створення нових електродів для визначення цих іонів. Крім класичних скляних електродів, для вимірювання рН розчину існують різні скляні електроди, придатні для визначення активності іонів Li^+ , Ba^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Na^+ . Наприклад, склад скляної мембрани, селективної до іонів Na^+ – 11 % Na_2O 18 % Al_2O_3 71 % SiO_2 ; до іонів Li^+ – 26,2 % Li_2O 12,4 % Al_2O_3 61,4 % SiO_2 ; до іонів K^+ – 20 % K_2O 5 % Al_2O_3 75 % SiO_2 . Серед таких електродів найпоширенішими є електроди, селективні до іонів Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , які випускають серійно.

Головні переваги роботи зі скляними електродами: простота і зручність у користуванні, придатність у широкому інтервалі рН, швидке усталення рівноваги, можливість визначення рН в окиснювально-відновному середовищі. Недоліки роботи скляного електрода: крихкість конструкції, деякі ускладнення при переході роботи електрода в сильноокислих і лужних середовищах.

Електроди з твердими мембранами. Тверді мембрани таких електродів складаються з іонних кристалів або їхніх сумішей. У перенесенні заряду беруть участь здебільшого іони одного типу з найменшим радіусом і зарядом. Перенесення заряду в кристалі відбувається за рахунок дефекту кристалічної ґратки, коли вакансію займають вільні сусідні іони.

Тверді мембрани можуть бути гомогенними та гетерогенними, монокристалічними і полікристалічними. Гомогенні мембрани виготовляють з пластинки монокристала або зі спресованої таблетки маларозчинної речовини. У гетерогенних мембранах електродоактивну речовину додають в інертну матрицю, наприклад, у силіконову смолу. Широко застосовують в аналітичній практиці фторидний електрод на основі монокристала LaF_3 . Будова такого електрода подібна до скляного електрода. Замість скляної кульки електрод має мембрану, закріплену у корпус із хімічно стійкого матеріалу – пластмаси чи тефлону. Мембрана складається з пластинки монокристала LaF_3 з домішками Eu(II) для підвищення електропровідності мембрани (рис. 4.5).



1 – корпус; 2 – мембрана; 3 – внутрішній розчин;
4 – внутрішній електрод порівняння

Рисунок 4.5 – Схема фторидного електрода

Внутрішній розчин містить визначуваний фторид-іон. Крім того, він насичений хлорид-іонами (найчастіше 0,1 М NaF + 0,1 М KCl), оскільки як внутрішній електрод порівняння використовують електрод другого роду.

Зовнішній електрод порівняння, занурений у досліджуваний розчин, як завжди, використовують для вимірювання різниці потенціалів. Гальванічний елемент схематично можна зобразити так: $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}, \text{F}_x // \text{LaF}_3 / \text{KCl}, \text{NaF} / \text{AgCl} / \text{Ag}$.

На межі контакту мембрани з внутрішнім стандартним і досліджуваним розчинами встановлюється рівновага за участю іонів LaF_2^- мембрани і F^- розчину:



У результаті кожна поверхня мембрани набуває заряду, величина якого залежить від концентрації фторид-іонів у відповідному розчині. Залежність електродного потенціалу від активності іонів фториду можна виразити рівнянням Нернста

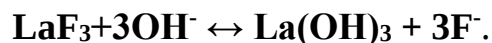
$$E = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{F}^-} = E^0 + 0,059 p\text{F}.$$

Електродна функція виконується у діапазоні $1 \dots 10^{-6}$ М фторид-іонів.

Селективність фторидного електрода надзвичайно висока. Іони Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} при 1000-кратному надлишку не впливають на визначення фторид-іонів. Електродний потенціал фторид-селективного електрода залежить від рН. При $\text{pH} < 5$ чутливість електрода зменшується через утворення недисоційованих HF , HF_2^- , до яких електрод не чутливий:



У лужному середовищі утворюється шар $\text{La}(\text{OH})_3$, оскільки розчинність LaF_3 і $\text{La}(\text{OH})_3$ приблизно однакова:



Отже, робочий діапазон рН фторид-селективного електрода перебуває у межах $5 \dots 7$, які можна створити ацетатним або цитратним буферними розчинами.

Іони Al^{3+} і Fe^{3+} заважають визначенню фторид-іонів унаслідок комплексоутворення. Для усунення їхнього впливу вводять ліганди, які утворюють стійкіші комплекси з цими катіонами, наприклад, цитрат або ЕДТА.

Використовують іоноселективний фторидний електрод для визначення F^- у питній воді, мінералах, кислотах, добривах, газах тощо.

Найпоширенішими іоноселективними електродами з полікристалічними мембранами є електроди на основі аргентуму сульфід. Іонна провідність мембрани Ag_2S зумовлена іонами Ag^+ . За допомогою мембран з Ag_2S можна визначати Ag^+ і S^{2-} . Для визначення іонів Ag^+ такий електрод має переваги перед описаним вище металевим срібним електродом, оскільки він менше чутливий до окисників і відновників.

На основі Ag_2S можна виготовити багато інших іонселективних електродів. Наприклад, спресувавши суміш порошків Ag_2S і AgX (де $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), отримаємо мембрану, чутливу не лише до Ag^+ і S^{2-} , а й до X^- . Активність іонів Ag^+ на поверхні мембрани пов'язана з активністю іонів X^- , тому потенціал такого електрода визначається:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \lg \frac{K_{s, \text{AgX}}}{a_{\text{X}^-}} = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{X}^-}.$$

Існують електроди з добавками малорозчинних сульфідів іонів інших металів (CuS , CdS , PbS). Від концентрації відповідного іона металу залежить концентрація сульфід-іонів і, як наслідок, концентрація потенціалвизначаючого іона Ag^+ .

У таблиці 4.2 подано поширені гомогенні полікристалічні іоноселективні електроди.

Гетерогенні електроди подібні до гомогенних. Їх одержують з осадів малорозчинних солей, які змішані з парафіном, вініловими полімерами чи силіконом.

Таблиця 4.2 – Деякі гомогенні полікристалічні електроди (склад та умови визначення)

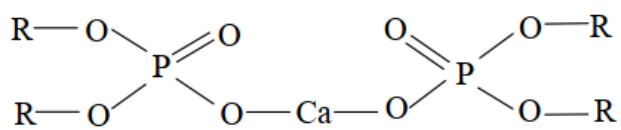
Електрод, аналіт	Активна фаза	Інтервал визначення, М	Іони, які заважають, М	Діапазон рН
1	2	3	4	5
Хлоридний рCl	$\text{AgCl} / \text{Ag}_2\text{S}$	$1 \dots 5 \times 10^{-5}$	$\text{Br}^- - 3 \cdot 10^{-3},$ $\text{I}^- - 10^{-7}$	2...11
			$\text{S}^{2-} - 10^{-6},$ $\text{CN}^- - 10^{-2}$	
			$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 10^{-2},$ $\text{NH}_3 - 0,1$	
Бромідний рBr	$\text{AgBr} / \text{Ag}_2\text{S}$	$1 \dots 5 \times 10^{-6}$	$\text{NH}_3 - 2,$ $\text{Cl}^- - 400$	2...12
			$\text{I}^- - 10^{-4},$ $\text{S}^{2-} - 10^{-6}$	
			$\text{CN}^- - 10^{-3},$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 20$	
Йодидний рI	$\text{AgI} / \text{Ag}_2\text{S}$	$1 \dots 5 \times 10^{-8}$	$\text{Cl}^- - 10^6,$ $\text{Br}^- - 10^3$	3...13
			$\text{S}^{2-} - 10^{-6},$ $\text{CN}^- - 0,4$	
			$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 10^5$	

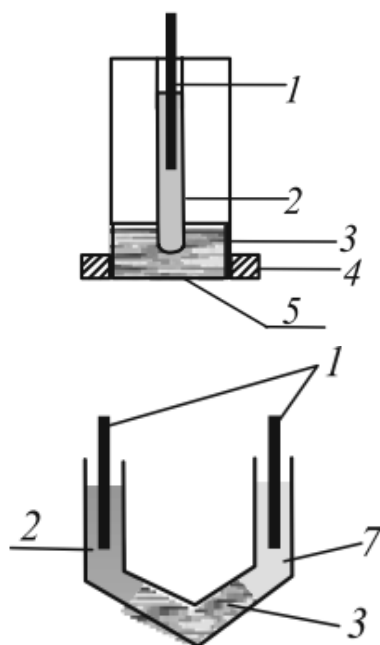
Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5
Тіоціанідний pSCN	AgSCN / Ag ₂ S	1...10 ⁻⁶	Cl ⁻ – 20, Br ⁻ – 10 ⁻³	2...12
			J ⁻ – 10 ⁻³ , S ²⁻ – 10 ⁻⁶	
			CN ⁻ – 10 ⁻³ , S ₂ O ₃ ²⁻ – 10 ⁻²	
			NH ₃ – 0,13	
Ціанідний pCN	AgCN / Ag ₂ S	1...10 ⁻⁶	Cl ⁻ – 10 ⁶ , Br ⁻ – 10 ³	11...13
			J ⁻ – 10, S ₂ O ₃ ²⁻ – 10 ⁻³	
			S ²⁻ – 10 ⁻⁶	
Мідний pCu	CuS / Ag ₂ S	1...10 ⁻⁸	Ag ⁺ – сліди, Hg ²⁺ – сліди	0...14
Кадмієвий pCd	CdS / Cu ₂ S	10 ⁻¹ ...10 ⁻⁷	Ag ⁺ – сліди, Hg ²⁺ – сліди Pb ²⁺ – 1, Fe ²⁺ – 1	1...16
Свинцевий pPb	PbS / Ag ₂ S	10 ⁻¹ ...10 ⁻⁷	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ – сліди Fe ²⁺ – 1, Cu ²⁺ – 1	2...14
Ртутний pHg	HgJ / Ag ₂ S	10 ⁻⁴ ...10 ⁻⁸	Ag ⁺ – 1, Cu ²⁺ – 10 ⁻⁴ , Cl ⁻ – сліди	4...5

Електроди з рідкою мембраною. Перші електроди з рідкими мембранами виготовляли на основі рідких іонообмінників, які утримувались у порах мембрани. Корпус виготовляють із хімічно стійкого матеріалу, наприклад, тефлону. Іонообмінник під дією капілярних сил проникає в пори мембрани, яка може бути виготовлена з гідрофобної полімерної плівки або з керамічного «спеку». Мембрана, насичена неводною фазою, розділяє досліджуваний розчин і внутрішній розчин електрода. Типові конструкції електродів з рідкою мембраною зображені на рисунку 4.6.

Класичний представник таких електродів – кальцій-селективний електрод на основі аліфатичних диестерів фосфатної кислоти:





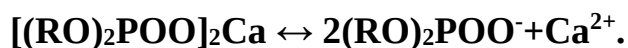
1 – внутрішній електрод порівняння;
2 – внутрішній розчин в агар-агарі;
3 – рідкий іонообмінник; 4 – шайба;
5,6 – пориста мембрана;
7 – досліджуваний розчин
Рисунок 4.6 – Конструкції електродів з рідкою мембраною

Якщо використовувати полярні розчинники, наприклад діоктилфенілфосфат (табл. 4.3), то електрод селективний до іонів кальцію. Якщо ж використовувати деканол, то електрод стане чутливим до всіх іонів лужноземельних металів і його можна використовувати для визначення твердості води.

Таблиця 4.3 – Деякі приклади електродів з рідкими мембранами (склад, нижня межа визначення, умови вимірювання)

Електрод	Рідкий іонообмінник	Нижня межа визначення, М	pH	Коефіцієнт селективності, K_{A-B}
Кальцієвий, pCa	Додецилфосфат кальцію, розчинений у діоктилфенілфосфаті	$1 \dots 10^{-6}$	5,5...11,0	$Zn^{+2} - 3,2$, $Fe^{+2} - 0,8$, $Pb^{+2} - 0,6$, $Cu^{+2} - 0,3$, $Ni^{+2} - 0,08$, $Sr^{+2} - 0,017$, $Mg^{+2} - 0,014$, $Ba^{+2} - 0,01$, $Na^{+} - 10^{-3}$
Для визначення твердості води, pMe	Додецилфосфат кальцію, розчинений у деканолі	$1 \dots 10^{-5}$	5,5...11,0	$ClO^{-} - 32$, $J^{-} - 17$, $HS^{-} - 7,5$, $NO_3^{-} - 4,2$, $Zn^{+2} - 3,5$, $Fe^{+3} - 3,5$, $Cu^{+2} - 3,1$, $Ni^{+2} - 1,35$, $Ca^{+2} - 1$, $Mg^{+2} - 1$, $Ba^{+2} - 4$, $Sr^{+2} - 0,5$
pCl	Трифенантролінові комплекси Ni^{+2} , Co^{+2}	$1 \dots 10^{-5}$	2...10	$Br^{-} - 1,5$, $OH^{-} - 1,0$, $H_2PO_4^{-} - 0,97$, $CH_3CO^{-} - 0,32$, $Na^{+} - 0,01$, $K^{+} - 0,01$
pClO ₄	-"	$1 \dots 10^{-6}$	4...11	$OH^{-} - 1,0$, $J^{-} - 10^{-2}$, $NO_3^{-} - 10^{-3}$, $Cl^{-} - 10^{-4}$, $SO_4^{2-} - 10^{-4}$
pK	Валіноміцин	$1 \dots 10^{-5}$	2...11	$Cs^{+} - 1$, $NH_4^{+} - 10^{-2}$, $Ag^{+} - 10^{-3}$, $Na^{+} - 10^{-2}$, $Li^{+} - 10^{-4}$

На межі розділу мембрана-розчин усталюється рівновага:



Залежність потенціалу електрода від активності іонів кальцію описують рівнянням

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}} = E^0 - 0,0295 p\text{Ca}.$$

В електродах з рідкою мембраною неводна фаза містить гідрофобні іони (активні центри іонообмінника), присутність яких визначає іоноселективну функцію електрода, і протилежно заряджені визначувані іони (протиіони). Поведінка такої мембрани визначається коефіцієнтом розподілу солі іонообмінника з визначуваним іоном між водним розчином і розчинником, що не змішується з водою, утворенням іонних пар у фазі мембрани і ступенем проникливості мембрани стосовно заважаючих іонів. Якщо пориста перегородка заповнена розчинником з розчинними в ньому катіонами достатньо великих розмірів (четвертинні амонійні солі, комплекси перехідних металів), то така мембрана реагує на зміну активності аніонів. І навпаки, якщо розчин у пористій перегородці містить аніонні комплексуючі агенти або аніони великого розміру, то мембрана чутлива до зміни активності катіонів. Рідкий іонообмінник не повинен розчинятися в досліджуваному розчині та розчині порівняння.

Рідкі іонообмінні мембрани можна виготовляти з розчинів нейтральних молекул, наприклад: циклодекстрини, циклічні антибіотики, краун-ефіри. Сьогодні запропоновано велику кількість електронейтральних лігандів, названих іонофорами. Спільною рисою іонофорів є наявність стійкої конформації з полярними центрами (у порожнинах), здатними захоплювати катіони, які опиняються в оточенні ліпофільної оболонки. Тобто у порожнині іонофорів електронна густина доволі висока, а розмір порожнини ідеально підходить для селективного зв'язування катіонів.

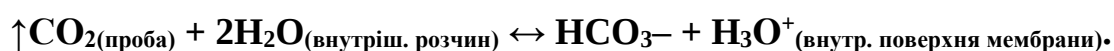
Важливою особливістю електродів з рідкими мембранами є можливість надавати їм різноманітної форми та розміру. Розроблено електроди у вигляді мікропіпеток з «голівкою» діаметром декілька мкм, які надають змоги контролювати активності біологічно важливих іонів, таких як K^+ , Na^+ , Ca^{2+} *in vivo*, наприклад, у міжклітинній рідині.

Найвідоміший електрод такого типу – електрод для визначення іонів K^+ на основі природного антибіотика валіноміцину. Коефіцієнт селективності валіноміцинового електрода до іонів калію на два порядки перевищує коефіцієнт селективності для скляних калієвих електродів, а його виняткову селективність стосовно іонів натрію зумовила широке практичне використання у клінічному аналізованні.

Аніонселективні рідкі мембрани створюють, використовуючи позитивно заряджені аніонообмінники. Наприклад, активним компонентом нітрат-селективного електрода може бути тріс (4,7-дифеніл-1,10-

фенатролінат)Ni²⁺ у формі іонного асоціату з нітрат іоном, розчинений у *n*-нітроцимолі. Запропоновано електроди з рідкими мембранами, селективні й до інших аніонів, у тім числі й до таких, які важко визначити іншими методами (ClO₄⁻, BF₄⁻).

Електроди з газочутливими мембранами. Іоноселективні електроди можна використати для визначення газів і хімічних речовин, з яких відповідні гази можуть бути виділені кількісно. Для цього використовують електроди з газочутливими мембранами. Газочутливі мембрани відокремлюють внутрішній розчин від досліджуваного, їх виготовляють з тонкої, гідрофобної, мікропористої плівки. Вода й електроліти не проникають крізь пори таких мембран унаслідок їхніх водовідштовхуючих властивостей. Якщо у досліджуваній пробі міститься визначувана газувата речовина, наприклад вуглекислий газ, то CO₂ проникає крізь пори у внутрішній розчин електрода і на внутрішній поверхні мембрани усталюється рівновага. Сумарний процес можна описати рівнянням



Отож, на внутрішній поверхні мембрани змінюється рН. Щоб зареєструвати зміну рН, у мембрану вміщують скляний електрод. Потенціал скляного електрода пропорційний концентрації газу у пробі:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_p [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]} [\text{CO}_2]$$

Якщо концентрація іонів HCO₃⁻ у внутрішньому розчині досить висока, то вона помітно не змінюється за рахунок надходження CO₂, тоді

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K [\text{CO}_2],$$

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg [\text{CO}_2].$$

У таблиці 4.4 наведено типи газочутливих електродів.

Таблиця 4.4 – Деякі газочутливі електроди

Газуватий аналіт	Рівняння дисоціації на внутрішній поверхні мембрани	Типи внутрішніх індикаторних електродів
1	2	3
NH ₃	NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻ xNH ₃ + H ⁺ ↔ H(NH ₃) _x ⁺	Скляний (H ⁺) M(Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺)
SO ₂	SO ₂ + H ₂ O ↔ H ⁺ + HSO ₃ ⁻	Скляний (H ⁺)

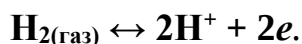
Продовження таблиці 4.4

1	2	3
NO ₂	2NO ₂ + H ₂ O ↔ 2H ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻	Скляний (H ⁺), нітратний
H ₂ S	H ₂ S + H ₂ O ↔ HS ⁻ + H ⁺	S ²⁻
HCN	Ag(CN) ₂ ⁻ ↔ Ag ⁺ + 2CN ⁻	Ag ⁺
HF	HF ↔ H ⁺ + F ⁻ FeF _x 3-x ↔ FeF _x 2-x + F ⁻	F ⁻ Pt (редокс)
R-COOH	RCOOH ↔ H ⁺ + RCOO ⁻	H ⁺
CO ₂	CO ₂ + H ₂ O ↔ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	H ⁺
Hal ₂	Hal ₂ + H ₂ O ↔ 2H ⁺ + HalO ⁻ + Hal ⁻	H ⁺ , Hal ⁻

4.1.4 Стандартні електроди

Оскільки на практиці у потенціометрії вимірюють різницю потенціалів між двома електродом, то для визначень треба мати напівелемент з відомим і постійним потенціалом, який не залежить від концентрації визначуваної речовини. Ці вимоги задовольняють стандартні електроди (електроди порівняння). Важливими вимогами до електродів порівняння є також оборотність, відтворюваність і стабільність у часі. Оборотність означає, що напрямок електродної реакції можна змінити, змінивши полярність електрода. Відтворюваність виражається стандартним відхиленням потенціалу півелемента при послідовних вимірюваннях у розчині заданої концентрації, а стабільність роботи електрода оцінюють за зміщенням відгуку при вимірюваннях у потоці.

Первинним електродом порівняння в електрохімії згідно з міжнародною угодою є стандартний водневий електрод (СВЕ). Це типовий *газочутливий* електрод. Складається він з платинової пластинки, покритої тонко подрібненою платиною (*платинованої*) для збільшення площі поверхні електрода, насиченої воднем під тиском 1 атм і зануреної у розчин кислоти з $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1\text{M}$. На поверхні електрода устальюється рівновага:



Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю за будь-якої температури.

Проте СВЕ не дуже зручний у роботі, тому на практиці використовують інші електроди порівняння, які також відповідають усім вимогам і є вторинними еталонами (їхні потенціали виміряні стосовно СВЕ). До них належать електроди другого роду. Приклади електродів порівняння наведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Склад і потенціали деяких електродів порівняння

Гальванічний півелемент, електрод	Склад півелемента	Потенціал порівняно з СВЕ при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, В
Аргентумхлоридний $\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{KCl} //$	Срібло металічне, покрите шаром AgCl в 1 М KCl	+0,2223
Меркурій(I) хлоридний (каломелевий) $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} //$	Ртуть металічна, паста із ртуті металічної і каломелі (Hg_2Cl_2), KCl (розчин): 0,1 М розчин KCl 1,0 М розчин KCl Насичений розчин KCl (НКЕ)	+0,3337 +0,2801 +0,2412
Меркурій(I) сульфатний (РСЕ) $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 //$	Ртуть металічна, паста з ртуті металічної і меркурій(I) сульфату	+0,682
Меркурій(I) йодидний Hg_2J_2 , $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{J}_2, \text{KJ}, \text{KCl} //$	Ртуть металічна, 4,2 г KJ , 3 г Hg_2J_2 в 100 мл насиченого розчину KCl	+0,02
Талійамідний $(\text{Hg})\text{Tl} / \text{TlCl} / \text{TlCl}$ (нас.) KCl (нас.)	Амальгама талію в розчині насиченого талій(I) хлориду, KCl (нас.).	+1,0604 ($t = 20^{\circ}\text{C}$)

Найпоширенішими електродами порівняння є меркурій(I) хлоридний та аргентумхлоридний електроди. Аргентумхлоридний електрод – найвідтворюваніший після СВЕ електрод. Тому його найчастіше використовують як внутрішній допоміжний електрод при виготовленні інших електродів, наприклад, скляного. Його можна використовувати для вимірювання у водних і неводних розчинах, у потоці рідини, виготовити дуже малих розмірів. Проте аргентумхлоридний електрод не можна використовувати без солевого містка у розчинах, які містять білки, бромід-, сульфід-, ціанід-іони, сильні окисники та відновники, тобто такі компоненти, які можуть впливати на концентрацію іонів Ag^+ . Його недоліком є також залежність термодинамічних характеристик від фізичних властивостей твердої фази, таких як механічна деформація, кристалічна структура, спосіб виготовлення тощо.

До найпоширеніших стандартних електродів належить меркурій(I) хлоридний (каломелевий). Потенціал електрода залежить від концентрації KCl (див. табл. 4.5). Найчастіше використовують електрод з насиченим розчином KCl , його називають насиченим каломелевим електродом (НКЕ). Його легко приготувати, оскільки не треба ретельно контролювати концентрацію KCl , але не рекомендують використовувати при температурах вищих за 75°C .

На рисунку 4.7 зображено схему перерахунку потенціалу електрода стосовно НКЕ.

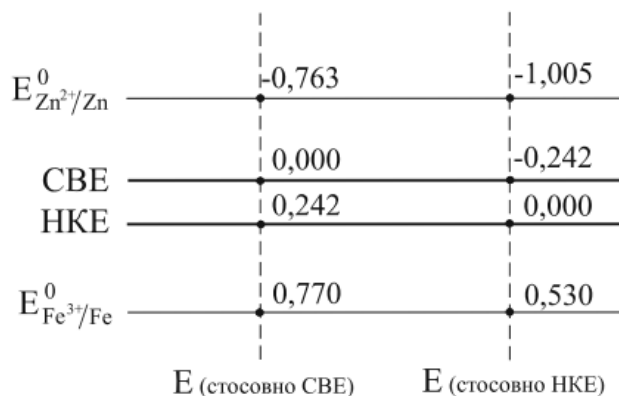


Рисунок 4.7 – Визначення потенціалу цинкового і залізного електродів порівняно зі стандартним водневим електродом

4.1.5 Пряма потенціометрія

Методи прямої потенціометрії ґрунтуються на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації речовини, що визначає перебіг електродної реакції, за експериментальними даними вимірювання ЕРС гальванічного елемента. Найбільшого застосування серед прямих потенціометричних методів набув метод визначення рН, хоча створення в останні десятиріччя надійних іоноселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів. Прямі потенціометричні методи аналізування називають *іонометричними* методами або *іонометрією*. Класифікацію методів прямої потенціометрії подано у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Методи прямої потенціометрії

Назва	Електроди	Застосування
Іонометрія	Іоноселективні	Аналізування іонного складу різноманітних хімічних систем, природних об'єктів
рН-метрія	Водневий, скляний, металоксидний, хінгідронний	Визначення рН, констант кислотності та основності, констант стійкості координаційних сполук
Редоксиметрія	Інертні	Визначення стандартних та реальних потенціалів, кількості електронів, що переходять у хімічних і електрохімічних реакціях
Пряма потенціометрія на основі металічних електродів	Електроди I, II, III родів	Визначення K_s^T та β

4.1.6 Головні аналітичні прийоми роботи в методі іонометрії

У прямій потенціометрії вимірюють ЕРС гальванічного елемента:

$$E_{PC} = E_{пор} - E_{інд} + E_d,$$

де $E_{пор}$, $E_{інд}$, E_d – потенціал електрода порівняння, індикаторного електрода й дифузійний потенціал, відповідно.

Згідно з рівнянням Нернста потенціал індикаторного електрода дорівнює

$$E_{інд} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a.$$

З цих рівнянь одержуємо:

$$p_a = -\lg a = \frac{(E_{PC} - (E_{пор} - E^0 + E_d))n}{0,059}$$

$$\text{або } p_a = \frac{(E_{PC} - K)n}{0,059},$$

де K об'єднує три константи – $E_{пор}$, E^0 , і E_d . Для металевих електродів E^0 є стандартним потенціалом індикаторного електрода, а для іоноселективних електродів – невідомим потенціалом асиметрії. Невідомим також є E_d . Тому головне завдання у методах прямої потенціометрії – врахувати K . Існує декілька способів аналізування у методі прямої потенціометрії.

Метод градування електрода. У цьому методі для визначення K вимірюють ЕРС для одного чи кількох стандартних розчинів з відомим p_a . Одночасно вимірюють ЕРС для досліджуваного розчину. Розрахувавши K , знаходять невідоме p_{ax} . Цей метод дуже простий і експресний, проте результатом є значення активності, а не концентрації. Припущення, що активність і концентрація дорівнюють, деколи спричиняє похибку у декілька відсотків.

Метод градуйованого графіка. При постійній і однаковій в обох елементах іонній силі і незмінному складі розчину коефіцієнти активності іонів однакові, а величина дифузійного потенціалу незначна. Тоді графік у координатах $E - \lg C_M$ – лінійний. Для побудови градуйованого графіка вимірюють значення ЕРС елемента для серії стандартних розчинів з постійною іонною силою, яку створюють індиферентним електролітом. Потім визначають ЕРС для аналізованого розчину, попередньо створивши аналогічну іонну силу, як і в стандартних розчинах, які використовували для

побудови градуїзованого графіка. Для цього до аналізованого розчину додають певний об'єм концентрованого розчину фоновому електроліту. За градуїваним графіком визначають концентрацію іона в аналізованому розчині.

Метод концентраційного елемента. Суть методу – складають концентраційний елемент з двома однаковими індикаторними електродами, один з яких занурюють у розчин з відомою концентрацією визначуваного іона (стандартний розчин), а другий – в аналізований розчин. ЕРС такого елемента

$$E_{PC} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ст} \gamma_{ст}}{C_x \gamma_x} + E_d.$$

Якщо склад та іонна сила обох розчинів приблизно однакова, оскільки однакові фонові електроліти, то дифузійний потенціал (E_d) мала величина і нею можна знехтувати, і коефіцієнти активності $\gamma_{ст}$, γ_x також приблизно однакові, тоді

$$E_{PC} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ст}}{C_x},$$

якщо $C_{ст} = C_x$, то $E_{PC} = 0$. Цю умову можна виконати, якщо зменшувати концентрацію стандартного розчину розведенням його фоновим електролітом або додаванням концентрованішого стандартного розчину.

Експериментально вирівняти концентрації і встановити $E_{PC} = 0$ можна і таким способом: додавати порціями стандартний розчин (збільшувати концентрацію стандартного розчину) або фоновий електроліт (зменшувати концентрацію) і після кожного додавання вимірювати ЕРС. За цими даними будують залежність титрування у координатах $E_{PC} - pC_{ст}$ і графічно визначають точку її перетину з віссю абсцис, яка відповідає $C_x = C_{ст}$ з $E_{PC} = 0$.

Метод добавок. У процесі визначення концентрації методом добавок спочатку визначають ЕРС елемента з досліджуваним розчином, а потім додають до нього певний невеликий об'єм стандартного розчину і знову вимірюють ЕРС. До додавання стандартного розчину потенціал індикаторного електрода дорівнює

$$E_x = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_x \gamma_x + E_d,$$

а після додавання

$$E_{x+ст.} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg (C_x + \Delta C) \gamma_x + E_d,$$

де ΔC – збільшення концентрації визначуваного іона, який визначають

введенням стандартного розчину. Введення малого об'єму стандартного розчину (добавки) практично не змінює іонної сили розчину, тому γ_x і E_d залишаються сталими величинами.

Тоді

$$E_{x+ст.} - E_x = \Delta E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x} = K \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}.$$

Концентрація визначуваного іона

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/K} - 1}.$$

Метод добавок допомагає автоматично враховувати вплив третіх компонентів і визначати концентрацію дуже розведених розчинів.

Для застосування цього методу треба точно знати електродну функцію щодо визначуваного іона, переважно її визначають попередньо за стандартними розчинами, $E = f(C_{ст.})$.

Точність прямого потенціометричного методу недостатньо висока, оскільки визначуваною величиною є логарифм концентрації, а не сама концентрація. Невелика похибка визначення логарифма концентрації призводить до значної похибки у величині концентрації. Наприклад, нехай похибка вимірювання потенціалу становить ± 1 мВ, а $n = 1$; у цьому випадку зі зміною концентрації на порядок потенціал зміниться на 59,1 мВ. Похибку визначення концентрації визначаємо так:

$$\Delta \lg C = \frac{\Delta E}{59,1},$$

$$\frac{\Delta C}{C} = 2,303 \Delta \lg C = \frac{2,303 * 1}{59,1} \approx 0,04.$$

Отже, абсолютна похибка вимірювання потенціалу всього в 1 мВ спричиняє відносну похибку визначення концентрації до 4 %. Якщо ж $n = 2$, то похибка становитиме понад 7 %.

4.1.7 Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. Поблизу точки еквівалентності відбува-

ється різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це простежується лише тоді, коли хоча б один із компонентів реакції задіяний в електродному процесі, тобто індикаторний електрод повинен бути чутливим або до визначуваного іона, або до іона-титранту, або до продукту реакції. Класифікація методів потенціометричного титрування і типи індикаторних електродів наведено у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Класифікація методів потенціометричного титрування

Назва	Електроди	Застосування
Протолітометрія	Водневий, скляний, металоксидний, хінгідронний	Визначення кислот, основ, протолітів, констант основності, кислотності;
Методи осадження	Мембранні та металічні електроди I, II, III роду	Визначення катіонів, неорганічних та органічних аніонів у розчинах, констант розчинності
Комплексиметричне титрування	Електроди I, II, III родів, Pt за наявності потенціометричного індикатора	Визначення катіонів, лігандів, складу і стійкості координаційних сполук
Редоксиметрія	Інертні	Визначення окиснювачів і відновників, E^0

Реакції, які використовують у потенціометричному титруванні, повинні задовольняти такі вимоги: висока швидкість перетворення, його повнота і строга стехіометричність.

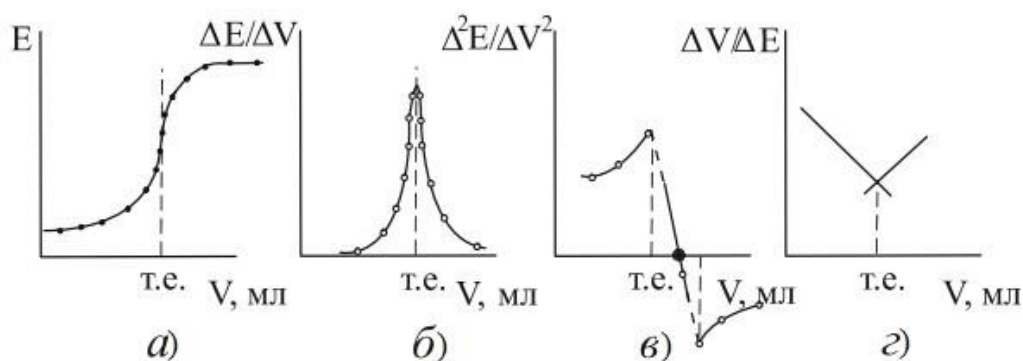
Визначення точки еквівалентності. У точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС, що пов'язано з різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. Для визначення точки еквівалентності у потенціометричному титруванні можна використати декілька способів. Найпростіший з них полягає у побудові залежності потенціалу індикаторного електрода (ЕРС гальванічного елемента) від об'єму доданого титранту (рис. 4.8, а).

Найчастіше будують диференційну криву в координатах $\Delta E / \Delta V - V$ (рис. 4.8, б). Точці еквівалентності відповідає максимум одержаної кривої.

Оскільки похідна функції у точці максимуму дорівнює нулю, то друга похідна потенціалу за об'ємом ($\Delta^2 E / \Delta V^2$) в точці еквівалентності теж дорівнює нулю. Функція $\Delta^2 E / \Delta V^2$ перетворюється на нуль у деякій точці поміж двома об'ємами, де відбувається зміна знака функції. Відповідний об'єм отримують інтерполяцією (рис. 4.8, в).

У простому і зручному методі Грана точка еквівалентності визначається за графіком у координатах $\Delta V / \Delta E - V$. Перед точкою еквівалентності і після неї крива Грана лінійна, а точка еквівалентності є на перетині цих прямих (рис. 4.8, г). Переваги і зручність методу Грана простежуються

у процесі аналізування розведених розчинів, коли визначають точку еквівалентності з достатньою точністю внаслідок лінійності ділянок графіка.



*а – інтегральна крива (E-V); б – диференційна крива;
в – крива титрування за другою похідною; г – крива Грана*
Рисунок 4.8 – Криві потенціометричного титрування

Методи потенціометричного титрування. У методі протолітометричного титрування як індикаторний найчастіше використовують скляний електрод. Потенціометричним методом можна кількісно визначити компоненти суміші кислот, якщо їхні константи кислотності відрізняються не менше, ніж на три порядки. Широкі можливості аналізування багатокомпонентних систем без попереднього розділення відкриває застосування неводних розчинників. Прикладом такого титрування є визначення вмісту хлористоводневої і монохлорацетатної кислот у суміші в ацетоновому розчині.

Потенціометричне титрування катіонів комплексомом III (ЕДТА) можна проводити з використанням індикаторного електрода з відповідного металу, наприклад, для титрування солей міді – мідний електрод, солей цинку – цинковий електрод тощо, або відповідний іоноселективний електрод. Проте багато металевих індикаторних електродів необоротні, а кількість іонселективних електродів незначна. Часто для комплексонометричного титрування використовують електрод III роду на основі комплексонату Hg(II). Визначають таким способом іони Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} та ін.

У потенціометричних методах осадження використовують металеві або мембранні електроди, чутливі до визначуваного іона або іона-осаджувача. Методом осадження можуть бути визначені катіони аргентуму, гідраргірису, плюмбуму, а також хлорид-, бромід-, йодид-аніони тощо.

Для окиснювально-відновного потенціометричного титрування як індикаторні використовують індиферентні електроди. Найчастіше – платиновий електрод.

Головні переваги методу потенціометричного титрування:

- висока точність (вища, ніж прямої потенціометрії), чутливість, можливість проводити визначення у розведених розчинах, ніж це дають змогу візуальні індикаторні методи;

- можливість визначення кількох речовин в одному розчині без попереднього розділення;
- титрування у каламутних і забарвлених середовищах;
- розширення ділянки практичного застосування методу з використанням неводних розчинників (можна визначити вміст компонентів, які у водних розчинах роздільно не титруються, проаналізувати речовин, які є нерозчинні або розкладаються у воді);
- можливість автоматизації процесу титрування (промисловість випускає декілька типів автотитраторів, що використовують потенціометричні датчики).

Недоліки потенціометричного титрування:

- не завжди швидко усталюється потенціал індикаторного електрода після додавання титранту;
- необхідність порівняно великої кількості точок відліку потенціалу для побудови кривих титрування.

Практичне застосування методу потенціометрії. Практичне значення мають потенціометричні методи аналізування для визначення рН розчину зі скляним чи іншими електродом; прямі потенціометричні визначення (іонометрія) концентрації (активності) інших іонів з використанням іоноселективних електродів (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} , NO_3^- тощо). Методи іонометрії успішно використовують для аналізування об'єктів довкілля, у медико-біологічних дослідженнях, клінічній медицині та ін. Особливо перспективні в цих визначеннях потенціометричні датчики та сенсори на основі іоноселективних електродів.

Метод потенціометричного титрування надає змоги визначати низку фізико-хімічних величин (K_a^T , K_b^T , K_s^T тощо). Другою важливою особливістю потенціометричного титрування є визначення кислот, основ, солей та інших речовин у різноманітних технологічних розчинах. Потенціометричні методи успішно використовують в аналізуванні каламутних, забарвлених розчинів і розчинів, утворених на основі змішаних і неводних розчинників.

4.2 Електроліз. Кулонометричні методи аналізування

4.2.1 Основи електролізу

Кулонометричний метод аналізування ґрунтується на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу і вимірюють кількість електрики, яку витрачають на електрохімічне перетворення речовини. Назва методу пов'язана з одиницею вимірювання електричного заряду – кулоном, Кл.

Електроліз – це розкладання речовини під дією електричного струму. У 1834 р. англійський учений М. Фарадей сформулював два фундаментальні закони електролізу.

Перший закон М. Фарадея: маса речовини, яка виділяється на електроді, прямо пропорційна кількості електрики, що проходить через розчин ($m \sim Q$).

Другий закон М. Фарадея: однакові кількості електрики виділяють (осаджують) на електродах різні речовини в кількостях, пропорційних їхнім електрохімічним еквівалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{z1}}{M_{z2}}$$

Вираз об'єднаного закону Фарадея, який зв'язує в єдину формулу кількість електрики та масу продукту електролізу, має вигляд

$$m = \frac{ItM}{nF} = \frac{QM}{nF},$$

де m – маса речовини, яка виділяється на електроді, г;

I – сила струму, А;

t – час електролізу, с;

M – молярна маса речовини, що перетворюється на електроді;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі;

F – постійна (число) Фарадея, що дорівнює $\sim 96\,500$ Кл/моль;

Q – кількість електрики, Кл.

Кількість металу, що виділяється на катоді при проходженні 10 Кл електрики в п'ять разів більша, ніж кількість металу при проходженні через розчин 2 Кл електрики.

Число Фарадея – аналітичний стандарт у кулонометрії, є добутком заряду електрона $1,60210^{-19}$ Кл на число Авогадро $6,02210^{23}$ моль $^{-1}$ і становить 96 487 Кл / моль ($\sim 96\,500$ Кл / моль).

Вимірюючи силу струму або кількість електрики, можна визначити, яка кількість речовини вступила в реакцію на електроді, якщо, звичайно, ця реакція стехіометрична. За формулою можна оцінити і чутливість методу: оскільки сучасні прилади надають змоги вимірювати струми порядку 10^{-9} А і нижчі, то кулонометричним методом можна визначати нанограміві кількості речовин.

Кількість грамів елемента речовини, яка виділяється на електроді при проходженні 1 кулона електрики – це електрохімічний еквівалент елемента

$$k = \frac{M}{nF},$$

де k – електрохімічний еквівалент елемента. Електрохімічний еквівалент, наприклад, Аргентуму дорівнює

$$\frac{107,88}{96494 \cdot 1} = 0,001118 \text{г}.$$

Гальванічний елемент і електролітична комірка. Треба чітко розрізняти два основні види електрохімічної комірки: *гальванічний елемент і електролізер*. Хімічні реакції, які відбуваються у гальванічному елементі, зумовлюють електричний струм.

Другий тип електрохімічної комірки – електролітична комірка (чарунка, електролізер). Хімічна реакція відбувається в ній при накладанні зовнішньої напруги, тому окремі електродні реакції і сумарна реакція електродного процесу, яка проходить в електролізері, мають протилежний напрям до самочинної реакції гальванічного елемента (якщо вона є).

У гальванічному елементі і в електролітичній комірці катод – це електрод, на якому проходить процес відновлення, а анод – електрод, де відбувається процес окиснення.

Звертаємо увагу: анод – від’ємно заряджений електрод у гальванічному елементі і додатно заряджений в електролітичній комірці. Катод, навпаки, додатно заряджений у гальванічному елементі і від’ємно – в електролітичній комірці.

Протікання струму через комірку спричиняє відхилення системи від рівноважного стану. Причини цього такі:

- унаслідок внутрішнього опору комірки між електродами відбувається омичний спад напруги;
- кінетичні утруднення окремих електродних реакцій зумовлюють явище перенапруги;
- через проходження електролізу концентрації речовин у приелектродному шарі можуть відрізнятись від рівноважних.

Зміна напруги комірки внаслідок кінетичних утруднень електродних реакцій називається *поляризацією*. Головна причина поляризації – необоротність процесів на електродах під час електролізу. Поляризацію (Р) можна визначити як різницю потенціалів того самого електрода при протіканні струму через комірку E_1 і без нього E_0 :

$$P = E_1 - E_0.$$

Потенціал електрода за відсутності струму E_0 називають також *потенціалом спокою*. Експериментально виміряний потенціал спокою лише у рідкісних випадках (наприклад, для срібного електрода) збігається з теоретичним рівноважним значенням $E_{\text{рівн}}$. Різниця між потенціалом електрода при протіканні струму і рівноважним потенціалом, розрахованим за рівнянням Нернста, називається *перенапругою*:

$$\Pi = E - E_{\text{рівн}}.$$

Отже, поняття поляризація і перенапруга – не тотожні, проте характеризують, по суті, те саме явище.

Розрізняють різні типи перенапруги. Два головні типи перенапруги, концентраційну та кінетичну (активації), можна врахувати.

Концентраційна перенапряга виникає в тому випадку, коли швидкість відновлення (окиснення) на електроді є більшою, ніж швидкість підведення реагуючих частинок до електрода. Приелектродний шар збіднюється реагуючими частинками, їхня концентрація відрізняється від концентрації в об'ємі розчину.

Концентраційну перенапрягу можна зменшити або усунути інтенсивним перемішуванням розчину, зменшенням густини струму.

Якщо концентраційної перенапруги немає, то відбувається перенапряга активації, яка пов'язана з повільною електрохімічною стадією (реакцією перенесення заряду). Тобто, перенапряга активації потрібна для подолання активаційного бар'єра гетерогенної електрохімічної реакції. Перенапряга активації залежить від природи електрода, стану його поверхні, густини струму, температури та інших чинників. З'ясовано, що на гладкому електроді перенапряга більша, ніж на шершавому, а перенапряга виділення металів значно менша, ніж при виділенні газів. У випадку газуватих продуктів електролізу додатковий ефект спричинений уповільненістю стадії утворення двоатомних молекул газів. У таблиці 4.8 наведено значення перенапруги виділення водню та кисню в різних умовах.

Таблиця 4.8 – Перенапряга виділення водню та кисню, В

Густина струму, А/см ²	Водень		Кисень	
	гладка Pt	платинована Pt	гладка Pt	платинована Pt
0,001	0,024	0,015	0,72	0,40
0,01	0,068	0,030	0,85	0,52
0,1	0,29	0,041	1,28	0,64
1,00	0,68	0,048	1,49	0,77

Отож, перенапряга активації змінюється в широкому діапазоні значень: від дуже малих у випадку осадження металів на гладкій поверхні електрода, переважно платині, до значень у декілька десятків вольт при виділенні газів на електроді.

Перенапряга може бути на обох електродах і це зумовлює виникнення додатнішого потенціалу окиснення на аноді та від'ємнішого потенціалу на катоді. Отже, П має додатний (+ П_а) і від'ємний знаки (- П_к).

Не всі види поляризації та перенапруги треба розглядати як негативні, небажані явища. Адже лише завдяки поляризації електродів можливий вольтамперометричний метод аналізування!

Найменше значення прикладеної ззовні напруги, при якій за таких умов починається електроліз, називають *потенціалом розкладання*. Зовнішній потенціал розкладання *прикладають у напрямі, протилежному самочинній ЕРС* гальванічного елемента. Потенціал розкладання завжди більший від електрорушійної сили гальванічного елемента, утвореного

електродами системи, в якій відбувається електроліз. Це є наслідком дії перенапруги Π і власного опору комірки R :

$$E_{\text{розкл}} = (E_a + \Pi_a) - (E_k - \Pi_k) + iR,$$

де E_a, E_k – рівноважні потенціали анода та катода, які можна розрахувати за рівнянням Нернста;

Π_a, Π_k – перенапруга на аноді та катоді, В;

i – сила струму, А;

R – опір комірки, Ом.

Добуток iR має порівняно мале значення, характеризує падіння напруги, зумовлене опором електролітичної комірки і називається *омічним спадом напруги* електролізера (або *омічний стрибок потенціалу*).

Електродні реакції в електрохімічній комірці. Якщо у водний розчин купрум (II) хлориду, наприклад, опустити два платинові електроди, і з'єднати їх із джерелом струму (гальванічним елементом), то на електроді, який зв'язаний з від'ємним полюсом гальванічного елемента, буде відбуватися реакція відновлення $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ і він буде катодом.

Другий платиновий електрод з'єднаний з додатним полюсом і а ньому відбувається реакція окиснення $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$, виділяється вільний хлор (Cl_2). Електрохімічне окиснення та відновлення характеризується переходом електронів від однієї речовини (іона, нейтрального атома, молекули) до іншої.

Процес відновлення іонів і осадження їх електролізом на катоді (катодний процес) можна виразити загальним рівнянням



де n – ступінь окиснення іонів.

Якщо розчин містить одночасно іони металу з різними ступенями окиснення, то їх можна відновити на катоді до нижчого ступеня окиснення,

$\text{Me}^{n+} + me \rightarrow \text{M}^{(n-m)+}$, не виділяючи на катоді, наприклад, $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} + e + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$, згодом, змінивши умови, виділити до металу:



Варто зауважити, що дуже незначна частина іонів (аніонів) окиснюється на аноді до вільних елементів, наприклад, галогенід іони. Гідроксил іони розряджаються на аноді, утворюючи кисень і воду:

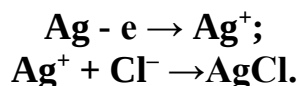


За такою самою схемою окиснюються на аноді усі кисневмісні аніони (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} тощо).

Залежно від умов експерименту на аноді можуть відбуватися різні реакції окиснення. Зокрема, можливі такі випадки.

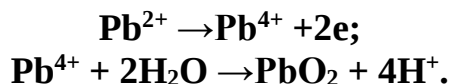
1. Якщо проводити електроліз купрум(II) сульфату з водного розчину з використанням двох мідних електродів (катода та анода). На катоді відбувається виділення міді $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$, а на аноді – обернений процес – перехід іонів купруму у розчин $\text{Cu}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

2. Якщо проводити електроліз галогенідів з використанням срібного анода, то проходять реакції:

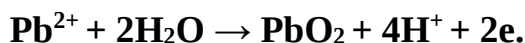


Іони срібла, які утворюються в процесі окиснення, сполучаються з іонами галогеніду в розчині, утворюють малорозчинну сполуку аргентум галогеніду (наприклад, AgCl) – обидві реакції зображені спільним рівнянням $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}$. Так визначають галогеніди.

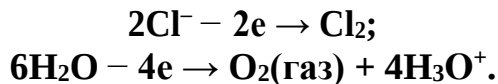
3. Іони металів можуть окиснюватися на аноді до вищих ступенів окиснення і виділятися на ньому у вигляді оксидів. Це притаманно таким полівалентним елементам як плюмбум, манган, молібден, уран. Наприклад:



Сумарна реакція для електролітичного визначення плюмбуму



На електроді може відбуватися більше, ніж одна електродна реакція. Для прикладу розглянемо електроліз розчину Zn^{2+} в 1 М HCl з використанням гладких платинових електродів. На аноді можливі такі реакції:



Окиснення води до кисню відбувається при менш додатному анодному потенціалі, ніж окиснення Cl^- до Cl_2 :

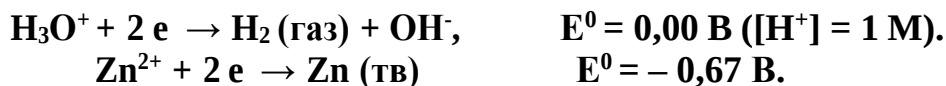
$$\begin{aligned}E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 &= 1,36\text{В} \\ E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, 4\text{H}_3\text{O}^+}^0 &= 1,23\text{В} ([\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{М})\end{aligned}$$

Проте перенапряга виділення кисню на платиновому електроді становить 0,4...0,5 В, а перенапряга окиснення хлориду мінімальна. Тому на аноді відбувається окиснення хлориду.

У лужних розчинах кисень на аноді виділяється при менш додатних потенціалах. Наприклад, при $\text{pH}=7$:

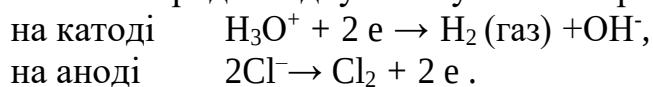
$$E = 1,229 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 1,229 - 0,413 = 0,81\text{В}.$$

На катоді можуть відбуватися такі реакції відновлення:



Іони гідроксонію відновлюються до газуватого водню при менш від'ємному катодному потенціалі, ніж потенціал осадження металу (Zn). Якщо перенапряга водню на платині 0,3–0,4 В, то на катоді проходить реакція $\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 (\text{газ}) + \text{OH}^-$.

Отож, у сильноокислому середовищі (1 М НСІ) при електролізі розчину Zn^{2+} на електродах відбуватимуться такі реакції:



Проте цинк можна осадити з лужного розчину на платиновому катоді, оскільки в таких умовах концентрація іонів водню дуже мала і водень виділяється при негативніших потенціалах $\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 (\text{газ}) + \text{OH}^-$, $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00\text{В}$ ($[\text{H}^+] = 1\text{М}$), а при $\text{pH} = 10$ ($[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л) потенціал, відповідно, дорівнює

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{В} + 0,059 \lg 10^{-10}.$$

У лужному розчині перенапряга виділення водню незначна навіть при від'ємнішому потенціалі ніж 0,59 В.

На аноді відбувається виділення кисню ($E = 1,229$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$), перенапряга його виділення значна, тому анодний потенціал додатніший за 1,23 В (на 0,4...0,5 В).

Конкуруюча реакція виділення газуватого водню обмежує використання електроосадження для аналітичного розділення. З кислих розчинів можливе осадження металів, які відновлюються при додатніших потенціалах порівняно з виділенням водню.

4.2.2 Основні принципи кулонометрії

Закони електролізу покладено в основу кулонометричного методу аналізування, в якому вимірюють кількість електрики Q , що витрачається в процесі електрохімічної реакції. За технікою виконання кулонометричний

аналіз поділяють на **потенціостатичну кулонометрію** (або кулонометрію при контрольованому потенціалі, коли потенціал робочого електрода залишається сталим протягом усього часу електролізу або змінюється за певним законом) та **амперостатичну або гальваностатичну кулонометрію** (кулонометрію при постійному значенні сили струму в процесі електролізу).

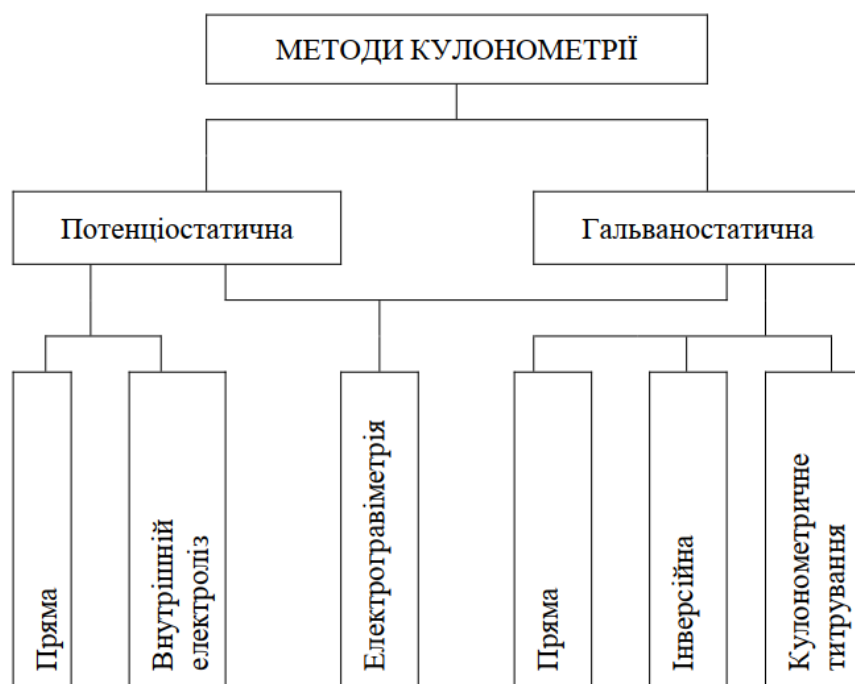


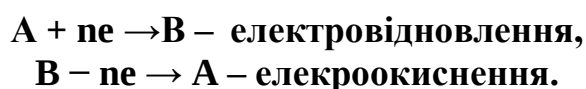
Рисунок 4.9 – Класифікація кулонометричних методів аналізування

До потенціостатичної кулонометрії належать пряма потенціостатична кулонометрія і метод внутрішнього електролізу. Електроліз при контрольованому потенціалі використовують переважно для електрохімічного розділення металів. Гальваностатична кулонометрія об'єднує пряму гальваностатичну кулонометрію, інверсійну гальваностатичну кулонометрію та кулонометричне титрування.

Різновидом кулонометрії є електрогравіметрія, яка реалізується в обох варіантах – гальваностатичному та потенціостатичному.

Залежно від електрохімічних процесів, які відбуваються у розчині, розрізняють два головні методи кулонометрії: **пряму кулонометрію** і непряму, вторинну або **кулонометричне титрування** (рис. 4.9).

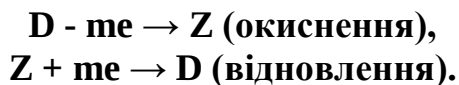
Нехай на робочому електроді відбувається одна з реакцій:



Вимірюючи кількість електрики, затрачену на ці реакції, і, знаючи n і M речовин A і B , можна безпосередньо визначити їхню масу – це **пряма кулонометрія**.

Пряма кулонометрія – метод, у якому визначається речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню на електроді.

Уявимо випадок, коли визначається речовина не перетворюється на електроді, тобто є неелектроактивною. Тоді в її розчин вносять речовину, здатну за певних умов електроокиснюватися чи електровідновлюватися:



Продукт електродної реакції взаємодіє з визначуваною речовиною. Тоді кількість електрики, затраченої на утворення продуктів Z або D, еквівалентна вмісту визначуваної речовини в розчині. Її масу легко обчислити з рівняння реакції з електрогенерованими Z чи D. Це спосіб **непрямої кулонометрії**. Отож, метод **кулонометричного титрування** ґрунтується на реакції визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом. У непрямих методах визначення кількості речовини зумовлене проходженням двох реакцій: електрохімічної та хімічної. В електрохімічній реакції генерується титрант, який вступає у хімічну реакцію з визначуваним компонентом в об'ємі розчину.

Кожен з цих методів і техніка їхнього виконання мають свої особливості, переваги та недоліки, але у всіх цих методах без винятку треба дотримуватися таких обов'язкових умов.

1. Забезпечити 100 %-вий вихід за струмом (високу ефективність струму). Це означає відсутність побічних реакцій, тобто струм повинен витрачатися тільки на одну електрохімічну реакцію. Тільки за такої умови можна використовувати закон Фарадея для розрахунку кількості визначуваної речовини.

2. Обов'язково повинен бути надійний спосіб визначення «кінця» електрохімічної реакції, як у прямій кулонометрії, так і в кулонометричному титруванні.

3. Треба точно визначити витрачену кількість електрики для обчислення за законом Фарадея маси речовини, яка електрохімічно прореагувала на електроді.

Вихід за струмом (η) – це відношення маси речовини, яка виділяється на електроді в процесі електролізу, до розрахованої теоретично за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теор}}} 100\%.$$

де m – маса речовини, яка практично виділилась на електроді при електролізі;
 $m_{\text{теор}}$ – теоретично розрахована за законом Фарадея маса речовини.

Відхилення виходу за струмом від 100 % може бути зумовлене побічними процесами: розкладанням води, відновленням або окисненням домішок, участю матеріалу електрода в електрохімічній реакції тощо. Тому треба експериментально підібрати умови електролізу – рН розчину, матеріал електрода, розчинник, фоно вий електроліт тощо, щоб забезпечити 100 % вихід за струмом.

Для забезпечення 100 % ефективності струму потрібно, щоб досліджуваний розчин не містив інших електроактивних речовин, які здатні окиснюватися або відновлюватися при вибраних значеннях потенціалу робочого електрода. Перед тим, як вибрати потенціал робочого електрода, спочатку треба зняти поляризаційні криві $i - f(E)$ (густина струму – потенціал) всіх наявних у розчині речовин. Припустимо, що водний розчин містить лише розчинну редокс A / B систему. Згідно з кривими $i = f(E)$ (рис. 4.10) для цих компонентів при підтримуванні постійного потенціалу робочого електрода, який відповідає E_2 , можна кількісно відновити A до B , продовжуючи електроліз до того часу, доки i не дорівнюватиме залишковому струмові. При потенціалі E_1 відбуватиметься окиснення B до A . Залежно від потреб аналізу вибирають потенціал електролізу E_1 чи E_2 .

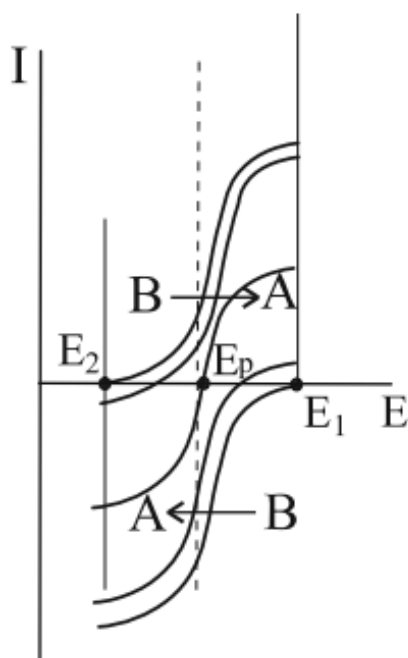


Рисунок 4.10 – Поляризаційні криві $i - f(E)$ для редокс-пари A / B

Усі сторонні компоненти за змогою відокремлюють або ж зв'язують у комплекс (маскують). Часто змінюють кислотність середовища та інші фактори. Не завжди є потреба усувати вплив сторонніх компонентів. Якщо поляризаційні криві для визначуваної речовини і для сторонніх компонентів розміщені далеко одна від одної, то спочатку можна провести електроліз сторонніх іонів при потенціалі, який відповідає області їхнього граничного струму, (тобто перелектроліз для усунення впливу сторонніх іонів), а потім, фіксуючи потенціал електрода, при якому відбуваються електроперетворення визначуваних речовин, виміряти кількість електрики, яка витрачена на їхнє повне відновлення чи окиснення.

Потенціостатична кулонометрія. Метод потенціостатичної кулонометрії ґрунтується на контролі потенціалу робочого електрода і підтриманні його постійного значення протягом усього часу електролізу. Сила струму поступово зменшується, оскільки концентрація визначуваного компонента безперервно знижується. Експериментальна залежність сили струму i_τ від часу електролізу τ при постійному значенні потенціалу робочого електрода (при забезпеченні 100 % ефективності електролізу) виражається кінетичним рівнянням першого порядку й описується експоненціальною кривою (рис. 4.11):

$$i_\tau = i_0 e^{-k\tau},$$

де i_τ – сила струму в момент τ , А;

i_0 – сила струму при $\tau = 0$;

τ – час електролізу, с;

k – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює

$$k = \frac{DS}{V\sigma},$$

де D – коефіцієнт дифузії;

S – площа поверхні електрода;

V – об'єм розчину;

σ – товщина дифузійного шару.

Отже, величина k залежить від співвідношення S / V , бо D і σ – постійні величини. Тобто, k тим більше, чим більше співвідношення поверхні електрода (S) до об'єму (V) розчину в електролізері. Тому варто застосувати електроди з великою поверхнею і малі об'єми розчину, що сприятиме збільшенню швидкості електролізу. Скорочення часу електролізу можна досягнути збільшенням швидкості перемішування, бо при цьому зменшується σ і збільшується надходження речовини до поверхні електрода.

З рівняння виходить, що $i \rightarrow 0$, коли τ зростає до нескінченності. Насправді, при безконечно довгому проведенні електролізу сила струму при досягненні деякого малого значення i_τ перестає зменшуватися і залишається постійною. Це залишковий струм, який зумовлений електроперетворенням домішок інших деполяризаторів (O_2 , H_3O^+). Електроліз вважається закінченим, коли сила струму не змінюється протягом певного часу. Тому

немає потреби доводити $i = 0$, а можна для забезпечення певної точності визначення порядку 1...0,1 % закінчити електроліз при $i_\tau = 0,01i_0$, або $i_\tau = 0,001i_0$. Практично електроліз закінчують, коли $i_\tau = 0,001$ від початкової величини (i_0), тоді похибка не перевищує 0,1 %.

Теоретично закінчення електролізу ($C = 0$, $i = 0$) досягається через безконечний час і кількість електрики в цьому випадку визначають як

$$Q = \int_0^{\infty} i dt.$$

Селективність визначення залежить від вибору потенціалу електрода, при якому відбувається електрохімічна реакція уприсутності сторонніх речовин. Її можна підвищити, підтримуючи з високою точністю потенціал електрода. Оптимальні умови проведення електролізу визначають з поляризаційних кривих. Для створення якомога більшого струму потенціал

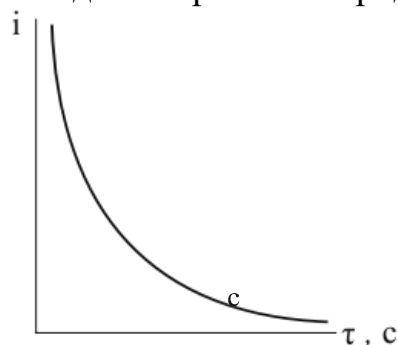


Рисунок 4.11 – Залежність сили струму від часу електролізу у потенціостатичній кулонометрії

електрода вибирають так, щоб він відповідав ділянці граничного дифузійного струму. Точність кулонометричних визначень при контрольованому потенціалі визначається точністю вимірювання кількості електрики, потрібної для повного окиснення чи відновлення визначуваної речовини:

$$Q = Q_{\text{заг}} - Q_{\text{залиш}},$$

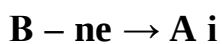
де $Q_{\text{заг}}$ – кількість електрики, виміряна у процесі електролізу;

$Q_{\text{залиш}}$ – кількість електрики, яка витрачається на електроліз домішок.

Якщо $Q_{\text{залиш}}$ не можна знехтувати, то точність визначення залежить від відтворюваності цієї величини. Концентрація речовини, визначена за допомогою потенціостатичної кулонометрії, ближча до її істинної концентрації у розчині, ніж у випадку гальваностатичної кулонометрії. Це пояснюється тим, що в умовах потенціостатичної кулонометрії потенціал електрода можна підтримувати так, щоб побічні реакції не відбувались. У гальваностатичній кулонометрії цього важко досягти.

Методом прямої кулонометрії при постійному потенціалі робочого електрода можна провести електролітичне осадження металів (наприклад, срібла), аналізувати суміші окисників чи відновників.

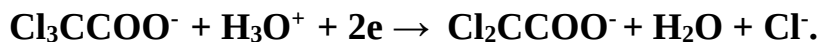
Нехай B і D компоненти суміші:



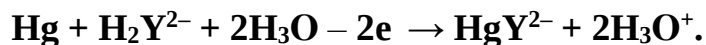
Якщо B окиснюється при менш додатному потенціалі робочого електрода, ніж D , то, підтримуючи потенціал електрода до завершення першої реакції в межах $a - b$, можна визначити компонент суміші B . Надавши електроду позитивніший потенціал в межах $c - d$, можна визначити сумарну кількість обох компонентів суміші, оскільки відбуватиметься одночасне окиснення B і D .

Прямою потенціостатичною кулонометрією визначають елементи, які можуть існувати у розчині більше, ніж в одному ступені окиснення. Наприклад, арсен можна визначати кулонометрично за реакцією окиснення H_3AsO_3 до H_3AsO_4 на платиновому аноді. Аналогічно можна визначати $Fe(II)$, окиснюючи його до $Fe(III)$, $Ce(IV)$ – до $Ce(III)$ тощо.

У кулонометрії як робочий електрод успішно використовують ртутний катод. Описані методи визначення Pb у присутності Cd ; Cu у присутності Bi ; Ni у присутності Co з використанням ртутного катода. Методом потенціостатичної кулонометрії можна визначати й органічні речовини. Наприклад, трихлорацетатна і пікринова кислоти відновлюються на ртутному катоді при відповідному контрольованому потенціалі:



Варто зазначити, що при контрольованому потенціалі можлива і непряма кулонометрія. Так можна визначити комплексон III. Анодним окисненням ртутного електрода отримують Hg^{2+} , який взаємодіє з H_2Y^{2-} . Причому Hg у присутності комплексону III окиснюється легше (при від'ємніших потенціалах), ніж без нього, внаслідок зв'язування продукту окислення Hg^{2+} у міцний комплекс HgY^{2-} . Сумарна реакція

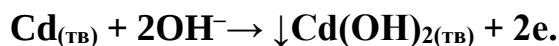


Оскільки електрохімічна реакція окислення Hg при цьому потенціалі обмежена швидкістю перенесення до електрода молекул комплексона III, то при повному зв'язуванні H_2Y^{2-} в комплекс HgY^{2-} струм у колі прямує до нуля. Тому визначення комплексону III можливе. Практично непряму кулонометрію з генерацією титранту застосовують переважно у гальваностатичному варіанті.

Важливим прикладом застосування методу потенціостатичної кулонометрії є визначення малих кількостей кисню в газах і розчинах. Роль катода виконує губчастий срібний електрод, одночасно він є і барботером. Це надає змоги одержати малі бульбашки аналізованого газу і одночасно кількісно відновити кисень усередині пор:



Анод-кадмієва пластинка, на якій відбувається реакція



Тут утворюється гальванічний елемент, тому немає потреби накладати на електролізер зовнішню ЕРС. Струм, який виникає в електролізері, проходить через стандартний опір, зменшення напруги на якому записують за допомогою самописця (мВ). Концентрацію визначають за кількістю електрики. Визначення кисню можливе в інтервалі $10^{-4} \dots 1\%$.

Гальваностатична кулонометрія. Метод гальваностатичної кулонометрії ґрунтується на вимірюванні часу електролізу при постійному струмі. Величину струму в гальваностатичній кулонометрії підтримують постійною з точністю до $\pm 0,1\%$. Кількість електрики визначають за рівнянням $Q = it$. Короткі проміжки часу вимірюють за допомогою осцилографа або електронного секундоміра (точність 0,001 с).

Метод має обмежене застосування, оскільки придатний лише для визначення речовин, які перебувають на електроді у твердому стані (метали, оксиди, малорозчинні солі). Справді, якщо компоненти редокс-пари А / В

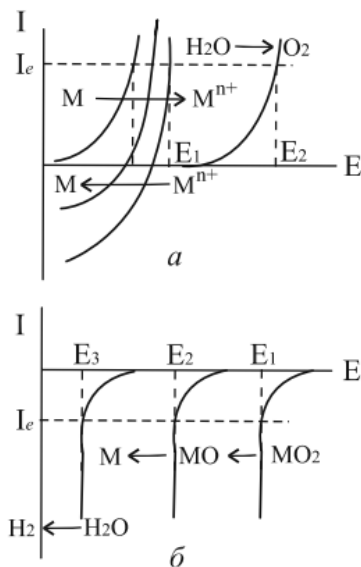
перебувають у розчині, то при анодному окисненні $B - ne \rightarrow A$ зі зменшенням концентрації B потенціал зростатиме і настане момент, що одночасно з окисненням B відбуватиметься сторонній процес окиснення, наприклад, окиснення води. При повному перетворенні B весь струм буде витрачатися на окиснення води. Тому немає змоги забезпечити 100 %-вий вихід за струмом для потрібної реакції. Хоча можна якоюсь хімічною чи електрохімічною реакцією зафіксувати момент завершення окиснення B , проте не вдається визначити частку електрики, затрачену на окиснення B . Усе зазначене залишається правильним і для катодного процесу $A + ne \rightarrow B$.

Якщо визначувана речовина є на електроді у твердому стані, то процес спрощується. Тверді речовини не мають граничного струму. Нехай впродовж електролізу на аноді окиснюється метал до повного його розчинення (рис. 4.12, а). Після цього струм, який підтримується постійним, зумовить нову анодну реакцію за рахунок окиснення іншої твердої фази (якщо така є на електроді), або самого електрода (якщо він електроактивний, наприклад, срібло), або відновників, які є в розчині, або, нарешті, розчинника – води. У процесі анодного розчинення металу потенціал електрода порівняно мало змінюється внаслідок зростання концентрації іонів розчиненого металу згідно з рівнянням Нернста. Як тільки на електроді виникне інша електрохімічна реакція, то простежується стрибок потенціалу, і тим більший, чим більша різниця формальних потенціалів двох редокс-пар. Отож, для фіксації моменту завершення реакції достатньо простежити за потенціалом робочого електрода у часі і припинити струм електролізу при настанні стрибка потенціалу. Так можна диференційно визначити кілька речовин, якщо вони є у твердому стані на електроді, а потенціали їхнього анодного розчинення достатньо різняться ($\geq 0,3V$ залежно від кількості електронів n , які беруть участь в окиснювально-відновних реакціях).

Усі ці висновки залишаються правильними і для визначення оксидів металів (PbO , PbO_2 , MnO_2) і малорозчинних сполук ($AgCl$), коли використовують катодні струми їхнього відновлення (рис. 4.12, б). Можливе не лише диференційне визначення суміші різних оксидів, а й послідовне відновлення того самого оксиду, якщо для металу характерні декілька ступенів окиснення.

Очевидно, що кулонометрія при контрольованій силі струму має меншу селективність порівняно з кулонометрією при постійному потенціалі, оскільки в певний момент часу може відбуватися реакція за участю сторонньої речовини (фонового електроліту, розчинника тощо).

Метод надає змоги вимірювати дуже малі кількості електрики з великою точністю. При струмі електролізу $i = 10 \dots 6 A$ можна визначити $10 \dots 11$ моль/л речовини, що еквівалентно $\sim 10 \dots 9$ г. Проте правильність визначень обмежена значенням виходу за струмом.

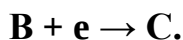


*а – під час анодного розчинення електроактивного металу;
б – відновлення електроактивного оксиду металу MO_2 , який є у твердій фазі на робочому електроді*
Рисунок 4.12– Зміна поляризаційних кривих

Метод прямої гальваностатичної кулонометрії використовують для визначення товщини металічних покриттів, оксидних плівок і плівосолей ($AgCl$) тощо. Гальваностатичну кулонометрію можна використати і в інверсійному варіанті, якщо попередньо виділити речовину на електроді, а потім анодно або катодно її перетворити.

Кулонометричне титрування. Метод кулонометричного титрування ґрунтується на взаємодії визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом. У процесі кулонометричного титрування визначувана речовина реагує з титрантом, який одержують на електроді у результаті електрохімічної реакції. Такий титрант називають *електрогенерованим*, а електрод, на якому він утворюється, – *генераторним*.

Якщо визначувана речовина A неелектроактивна, то у досліджуваній розчин вносять досить значну кількість електроактивного допоміжного реагенту B ($A : B = 1 : 1000$), який здатний, наприклад, відновлюватись на катоді. Під дією струму, що підтримується сталим ($i = \text{const}$), на катоді відбувається електрохімічна реакція



Проміжний реагент C еквівалентно реагує з визначуваним компонентом A з утворенням, наприклад, малорозчинного осаду:



Сумарна реакція $B + A + e \rightarrow AC$.

Отже, вся кількість електрики еквівалентна кількості утвореного осаду та вмісту речовини A в розчині. На відміну від звичайного індикаторного титрування, потрібну кількість речовини C як титранта не додають краплями до досліджуваного розчину, а одержують у розчині електролізом іншої речовини (B).

У випадку, коли визначувана речовина електроактивна, в досліджуваний розчин вносять також другу електроактивну речовину В (допоміжний реагент). При заданому значенні i_e ($i_e = \text{const}$), якщо $i_e > i_d$ речовини А, в електродній реакції одночасно беруть участь речовини А і В, відповідно до рівнянь $A \rightarrow C + e$ і $B \rightarrow D + e$. Якщо допоміжний реагент підібрати так, що продукт його електродної реакції Д (проміжний реагент) хімічно взаємодітиме з С за типом окиснювально-відновної реакції, то в розчині одночасно відбувається хімічна реакція $A + D \rightarrow C + B$, а сумарна реакція $A \rightarrow C + e$. Отже, вся речовина А електрохімічно перетворюється на С, а допоміжний реагент не бере участі у реакції, хоча, насправді, лише частина речовини А безпосередньо окиснюється реагентом Д. У результаті кількість електрики еквівалентна вмісту речовини А у розчині.

Під час електролізу незалежно від того, чи участь у ньому бере безпосередньо визначувана речовина чи допоміжний реагент, на кожен заряд одного іона витрачається один електрон. Отже, у кулонометрії реагентом-титрантом фактично є *електрони*.

Для вибору оптимальних умов електрогенерації титранту і для одержання інформації про електродний процес використовують вольт-амперні криві $i = f(E)$ (поляризаційні криві). За ними знаходять значення густини струму (i_0) – у відсутності і в присутності (i) допоміжного реагенту, з якого генерується титрант, і розраховують ефективність струму генерації титранту ($K_{\text{ген}}$) при відповідному потенціалі за формулою

$$K_{\text{ген}} = \frac{i - i_0}{i} 100\% .$$

На рисунку 4.13 показано поляризаційні криві та схему розрахунку $K_{\text{ген}}$.

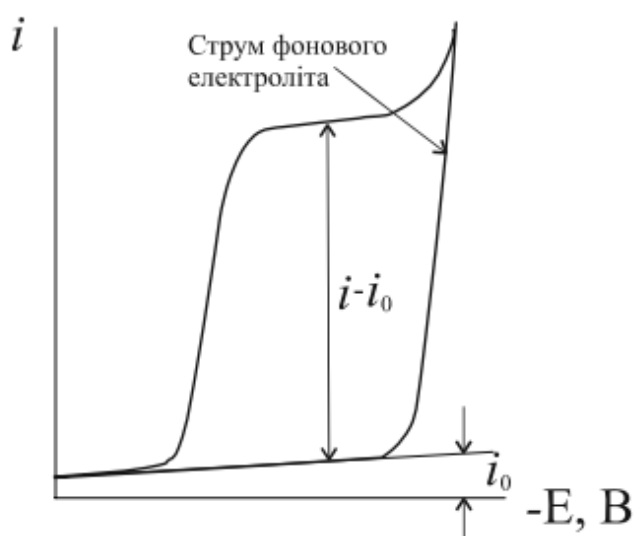


Рисунок 4.13 – Схематичне зображення розрахунку ефективності струму генерації титранту

Щоб скоротити час електролізу, у кулонометричному титруванні струм електролізу вибирають достатньо великим так, щоб $i_e > i_d$. В електролізер вводять надлишок допоміжного реагенту (1000-кратний і більше), з якого одержують титрант. Допоміжний реагент у кулонометричному титруванні є ще й буфером, який протидіє зміщенню електродного потенціалу, щоб не почалися інші електрохімічні процеси, продукти яких не взаємодіють з визначуваною речовиною, оскільки це призвело б до перевитрат кількості електрики. Якщо електрод виготовлено з металу, що окиснюється, то він сам може бути джерелом електрогенерованого титранту (наприклад, Ag, Hg електроди).

Є два способи одержання електрогенерованого титранту: з внутрішньою і зовнішньою генерацією титранту. Переважно використовують внутрішню генерацію титранту, коли титрант одержують безпосередньо в електролізері для титрування. Внутрішню генерацію титранту найчастіше використовують для визначення слідових вмістів речовини. Електрогенерацію титранту можна проводити і поза досліджуванним розчином (зовнішня генерація). Особливо цей вид генерації потрібний у випадку, коли умови електрогенерації титранту з 100 %-вим виходом за струмом не відповідають умовам кількісної його взаємодії з визначуваною речовиною. Тоді титрант генерують в окремому електролізері, порціями вводять його в комірку для титрування, в якій відбувається хімічна реакція, і визначають момент еквівалентної взаємодії. Перевага методу зовнішньої генерації – можливість вибирати електроліт, який забезпечує ефективний перебіг електродної реакції, незалежно від складу розчину проби.

Оптимальне значення забезпечення 100 % ефективності струму генерації знаходять із серії залежностей $K - i$ (рис. 4.14) для різних концентрацій допоміжного реагенту, складу фонового електроліта, рН середовища, температури, матеріалу електрода тощо.



Рисунок 4.14 – Залежність ефективності струму генерації титранту від густини струму

У знайдених умовах проводять кулонометричне титрування стандартних розчинів визначуваної речовини при різних значеннях густини струму. Одержані дані використовують для знаходження ефективності кулонометричного титрування ($K_{\text{тит}}$). Цей параметр розраховують як частку від ділення

$$K_{\text{тит}} = Q_{\text{теор}}/Q_{\text{експ}},$$

де $Q_{\text{теор}}$ – теоретична величина, яку розраховують для відомої кількості визначуваного компонента;

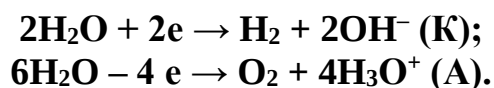
$Q_{\text{експ}}$ – кількість електрики, реально затрачена на кулонометричне титрування тієї самої кількості визначуваної речовини.

За правильно вибраних умов титрування $K_{\text{тит}}=100\%$. Для усунення побічних реакцій, які зменшують $K_{\text{тит}}$, треба використовувати фонові електrolіти та розчинники, звільнені від електроактивних речовин, розділяти катодний і анодний простори електролізера, а також створювати інертну атмосферу в процесі електролізу.

Джерелом помилок у кулонометричному титруванні можуть бути зміна струму в процесі електролізу, відхилення від 100 % виходу за струмом, помилки вимірювання сили струму та часу електролізу, а також індикаторна помилка, зумовлена незбіганням точки еквівалентності та кінцевої точки титрування. Тому потрібно мати надійний спосіб фіксації кінцевої точки титрування. З цією метою використовують візуальні (індикатори) та інструментальні методи. Найчастіше для індикації кінцевої точки титрування використовують амперометричні та потенціометричні методи, зокрема, іоноселективні електроди та метод з двома поляризованими електродами. Використовують також і спектрофотометрію.

Використання методу кулонометричного титрування. У кулонометричному титруванні можна використовувати чотири типи хімічних реакцій: протолітичні, осадження, комплексоутворення, окиснювально-відновні. Вимоги до реакцій у кулонометричному титруванні аналогічні до інших методів титриметрії: реакція повинна відбуватися до кінця і не ускладнюватись побічними явищами.

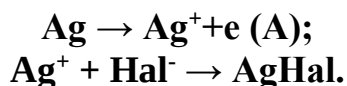
Сильні та слабкі протоліти можна відтитрувати з високою точністю електрогенерованими гідроксид- та гідроксоній-іонами. Найчастіше використовують внутрішню генерацію титранту на платиновому катоді (гідроксид-іони) чи аноді (гідроксоній-іони):



Катод і анод треба ізолювати відповідною діафрагмою, щоб усунути взаємний вплив генерованих іонів гідроксиду та гідроксонію.

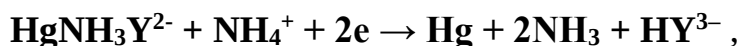
Електродні реакції супроводжуються хімічною реакцією $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Поява надлишку іонів OH^- (чи H_3O^+) після закінчення цієї реакції виявляється будь-яким методом індикації рН розчину (візуально, використовуючи кислотно-основні індикатори або потенціометрично рН-метром).

Генеровані на срібному та ртутному аноді іони Ag(I) і Hg(II) успішно використовують у реакціях осадження для визначення галогенідів, сульфідів, меркаптанів. Наприклад:



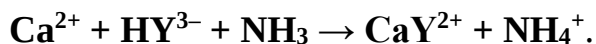
Надлишок іонів аргентуму після завершення хімічної реакції можна виявити потенціометрично або амперометрично.

Кулонометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення застосовують для титрування різних катіонів генерованими на ртутному катоді іонами етилендіамінтетраацетату. До аналізованого розчину додають аміак і надлишок комплексу Hg(II) з ЕДТА. Аніони ЕДТА з'являються в розчині за електрохімічною реакцією відновлення іонів Hg(II) із комплексу



де Y^- – аніон ЕДТА.

Іон HY^{3-} реагує з визначуваним катіоном. З іонами Ca^{2+} та іншими двозарядними катіонами відбувається реакція



Оскільки хелати кальцію, цинку, плюмбуму, купруму та інші менш стійкі, ніж хелати Hg(II) , вони не витісняють Hg(II) з його комплексонату, а реакція їхнього утворення не відбувається, поки в результаті відновлення комплексонату Hg(II) на катоді не нагромаджуються іони HY^{3-} . Комплексонат-іони можна також отримати відновленням комплексонатів феруму, меркурію, кадмію на ртутному, амальгамованому золотому або платиновому електродах.

Найчисленнішими є електрогенеровані окиснювачі та відновники. Електрогенеровані окиснювачі найчастіше такі: церій(IV), ванадій(V), аурум(III), хром(VI), сполуки мангану(VII, III), а також галогени (крім фтору). Бром і хлор електрогенерують з їхніх солей на платиновому аноді, йод – із слабкоокислих або слабколужних розчинів ($\text{pH} \geq 8$). Найчастіше використовують електрогенерований бром. Його застосовують для визначення органічних сполук (феноли, анілін, алкілгідрозини, саліцилова й аскорбінова

кислоти та інші) та неорганічних сполук (талій, арсен, стибій, ферум, йодиди і інші). Визначення тіосульфат-іонів кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом настільки прецизійне, що може бути використане для стандартизації тіосульфату.

Одним з найважливіших застосувань кулонометричної йодометрії є визначення слідових кількостей води за методом Карла Фішера. Реактив Фішера – це суміш I_2 і SO_2 у середовищі метанолу та піридину. Титрантом є йод, який генерують на платиновому аноді. Цим методом можна визначати воду на рівні $10^{-5} \dots 10^{-6} \%$.

Електрогенеровані відновники – це найчастіше $Cu(I)$, $Ti(III)$, $U(IV,V)$, $Fe(II)$. Їх переважно одержують генерацією з відповідних солей на платиновому катоді.

Особливу групу титрантів становлять продукти анодного розчинення активних електродів. Для генерації кулонометричних титрантів активний анод повинен задовольняти низку вимог: висока корозійна стійкість до фоновому розчину; легка депасивація, висока перенапряга виділення водню; вміст домішок у ньому не більше ніж 0,01 %. Найбільше зацікавлення становлять метали, при анодній поляризації яких можлива генерація реагентів у кількох ступенях окиснення, що зручні в реакціях осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення. Використовуючи активні електроди, можна генерувати такі титранти, які неможливо генерувати з розчинів солей. Наприклад, іони Cr^{2+} і CrO_4^{2-} неможливо генерувати з солей $Cr(III)$ та в результаті анодної поляризації хромового електрода у льодяній ацетатній кислоті, ДМФА, ДМСО або ацетонітрилі він розчиняється з утворенням таких іонів. Електрогенеровані іони купруму (I) із мідного анода використовують для визначення антранілової кислоти у суміші ізомерів амінобензойної кислоти. Можна визначити іони фториду реакцією із $Al(III)$, електролітично генерованим при анодному окисненні алюмінієвого електрода.

Використання активних електродів має переваги перед способом генерації титрантів із розчину відповідних солей: немає потреби у приготуванні та використанні допоміжних реагентів, підвищується чутливість методу індикації кінцевої точки титрування, немає похибки, яка зумовлена наявністю макродомішок у реактивах, збільшується точність визначення кількості електрики.

Перспективним, хоча менш поширеним, є використання органічних реагентів для кулонометричного титрування. Відомі праці з використання як титрантів тіоглікової кислоти, моноетиленгліколю тощо. Деякі приклади кулонометричних визначень наведено в таблицях 4.9, 4.10.

Таблиця 4.9 – Приклади кулонометричного титрування методами кислотно-основного осадження, комплексоутворення

Речовини, які визначають	Генераторна електродна реакція	Хімічна реакція
Кислоти	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2 - 2\text{e}$	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
Основи	$6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
Cl^- , Br^- , I^-	$\text{Ag(тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$ $2\text{Hg(тв)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
Меркаптани	$\text{Ag(тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR} + \text{H}^+$
Zn^{2+}	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons [\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe(CN)}_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	$\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-} + \text{NH}_4^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{NH}_3 + \text{HY}^{3-}$	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$

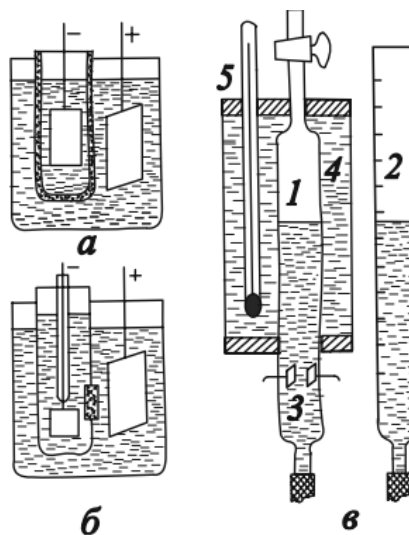
Таблиця 4.10 – Приклади кулонометричного окиснювально-відновного титрування

Реагент	Генераторна електродна реакція	Визначувана речовина
Br_2	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), Fe(II), I^- , SCN^- , NH_3 , N_2H_4 , олефіни, феноли, анілін, 8-оксихінолін, SO_2
Cl_2	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	органічні речовини, As(III), I^-
I_2	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}$	As(III), Sb(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S
Ce^{4+}	$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I^- , $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$
Mn^{3+}	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe(II), As(III), Sb(III), H_2O_2
Ag^{2+}	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}$	Ce(III), V(IV), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As(III)
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII), V(V)
Ti^{3+}	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(II), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl_3^{2-}	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	V(V), Ir(IV), Cr(VI), JO_3^-
U^{4+}	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV), Fe(III)

4.2.3 Способи визначення кількості електрики

Для точного визначення кількості електрики використовують пристрої *кулонометри*, які вмикають у коло послідовно з джерелом постійного струму та кулонометричним електролізером. Через кулонометр протікає така сама кількість електрики, як і через електролізер. Використовують різні типи кулонометрів, які ґрунтуються на вимірюванні кількості продукту електрохімічної реакції або на безпосередньому інтегруванні струму.

Електрохімічні кулонометри. Це електролізери, за допомогою яких визначають кількість продукту катодної, анодної або сумарної реакції при 100 %-вому виході за струмом. Визначення вмісту продукту реакції надає змоги обчислити кількість електрики за законом Фарадея. Електрохімічні кулонометри поділяються на декілька груп: *електрогравіметричні, титраційні, газові, колориметричні і кулонометричні* (рис. 4.15). Найбільший інтерес викликають електрогравіметричні та газові кулонометри. До електрогравіметричних кулонометрів належать мідний, срібний та ін.



*а – електрогравіметричний,
б – титраційний, в – газовий
1 – електролізер; 2 – бюретка;
3 – платинові електроди;
4 – термостат; 5 – термометр
Рисунок 4.15 – Конструкції
кулонометрів*

Ці кулонометри простої будови, а точність визначення кількості електрики пов'язана з якістю осаду, точністю зважування.

Робота мідного кулонометра ґрунтується на осадженні щільного шару міді з розчину купрум(II) сульфату на платиновому катоді. Після закінчення електролізу визначають масу осаду. У срібному кулонометрі відбувається осадження металічного срібла з розчину аргентум(І) нітрату на платиновому катоді. Як анод використовують срібну пластину.

При визначенні мікрокількостей електрики зручно використовувати галогено-срібний кулонометр. При електролізі розчину галогеніду лужного металу на срібному аноді осаджується шар аргентуму галогеніду. Найкращим є йодсрібний кулонометр з 5 %-вим розчином калію йодиду. Анод – срібна спіраль, катод – спіраль, вкрита шаром аргентуму йодиду.

Газові кулонометри надають змоги виміряти об'єм газу, який виділяється у процесі проходження електрохімічної реакції розкладання електроліту на катоді та аноді. Найпростіший із них – водяний кулонометр, в якому відбувається електроліз води на платинових електродах, унаслідок чого на аноді одержують кисень, а на катоді – водень. Об'єм суміші вимірюють мікробюреткою, приводять до нормальних умов і обчислюють кількість електрики. Аналогічно працює гідразинний кулонометр, в якому відбувається електроліз сульфату гідразину:



Інтегратори струму – це сучасні прилади, які безперервно реєструють кількість електрики, яка проходить через коло. Інтегрування кривих

час-струм можна виконувати по-різному: графічним, електромеханічним та електронним способами. Обчислення кількості електрики спрощується, якщо використовувати самописні пристрої, механічні або електронні, які викреслюють залежності Iq від t , або прилади, які дають цифровий відлік кількості електрики

4.2.4 Метрологічні й аналітичні характеристики методу

Визначення малих кількостей речовин (10^{-11} г-екв речовини).

1. Висока чутливість, правильність і відтворюваність.
2. За селективністю – перевага потенціостатичної кулонометрії.
3. Переваги кулонометричного титрування:
 - чутливість – найвища із відомих титриметричних методів;
 - неможлива підготовка стандартних розчинів, електрогенерація кулонометричних титрантів надає змоги використовувати нестійкі реагенти, з якими важко працювати методами звичайного титриметричного аналізу, проте вони мають високу реакційну здатність;
 - чистота допоміжних реагентів має невелике значення, бо домішки можна усунути переделектролізом;
 - можливість кількаразового повторення аналізування;
 - використання сенсорів допомагає автоматизувати процес визначення.

4.2.5 Електрогравіметрія

Метод електрогравіметрії понад століття використовують для визначення металів. Історично склалось так, що цей метод впроваджений у практику аналітичної хімії раніше від кулонометрії. Початкова його назва – електроаналіз.

Електрогравіметрія – це метод електроаналізу, в якому у процесі електролізу елемент, який визначають, виділяється на відповідному електроді як метал, оксид металу або сіль (наприклад, AgCl). Переважно метал осаджують на попередньо зваженому платиновому катоді і визначають збільшення його маси. Проте відомі методи визначення плюмбуму, мангану за гравіметричною формою їхніх оксидів (PbO_2 , MnO_2) на попередньо зваженому аноді та хлорид іонів у формі аргентум-хлориду на срібному аноді. Катодом переважно є платинова сітка або циліндр з платинової фольги діаметром 2...3 см. Перевагою платинових електродів є їхня порівняно низька реакційна здатність і можливість використання для осадження низки металів. При виділенні деяких металів, особливо олова та цинку,

потрібне захисне мідне покриття для уникнення утворення сплаву. Анод також можна виготовити з платини у формі сітки або спіралі. Платинові аноди не можна використовувати у розчинах з великим вмістом хлорид-іонів, оскільки можливе окиснення електрода. У такі розчини вводять деполяризатор, наприклад, гідразин, який окиснюється до азоту.

Оскільки струм не вимірюють, а вимагається лише забезпечення специфічності реакції електролітичного виділення металу, то електроліз здебільшого проводять при контрольованому потенціалі. Тому метод поєднує принципи гравіметричного аналізу і потенціостатичної кулонометрії, тобто:

1) зважують продукт реакції (масу осаду, яка виділяється на електроді), який одержуємо електролізом;

2) використовують електрохімічний процес і основні закони Фарадея, які його описують.

У гравіметричному аналізі реалізують типові реакції осадження, тобто речовина випадає в осад з розчину при додаванні надлишку хімічного реагенту. В електрогравіметрії елемент, який визначається, осаджується у вільному стані (або у стані оксиду, солі) на відповідному електроді під дією електричного струму, тобто відбувається **електроліз** і «осаджувачем» є струм (**електрони**).

Електрогравіметрія має переваги перед гравіметриєю:

– осад одержують чистими, оскільки немає співосадження, адсорбції тощо;

– розчинність осаду є мізерною, оскільки осад металів чи їхніх оксидів практично не розчиняються у водних розчинах.

Гравіметрична форма (осад), що виділяється електролітично, повинна щільно прилипати до електрода, бути гладкою, щоб при промиванні, висушуванні та зважуванні не було механічних втрат або взаємодії з середовищем. Тому, на відміну від класичної гравіметрії, доброю аналітичною формою є дрібнозернистий осад, який утворює на поверхні електрода щільне, міцне покриття з металічним блиском. Головні чинники, від яких залежать фізичні характеристики осаду, – це конкуруючі електродні процеси, густина струму, температура та перемішування. Конкуруючий процес, який перешкоджає отриманню зручної вагової форми – виділення газу. Якщо в процесі електролізу виділяється газ, то осад утворюється губчастий і нерівномірний, тому при катодному виділенні металів треба уникати одночасного виділення водню. Цього можна досягти, контролюючи потенціал катода або вводячи деполяризатори – речовини, які відновлюються легше від іонів гідроксонію, але важче від визначуваних іонів. Наприклад, при електрогравіметричному визначенні купруму як деполяризатор у розчин додатково вводять нітрат-іони, які відновлюються до іонів амонію і таким способом попереджають виділення водню:



Електролітичне осадження нагадує хімічне осадження, для якого розмір кристала зменшується зі збільшенням швидкості утворення центрів кристалізації. Оскільки осаджувачем у електрогравіметрії є струм, то швидкість утворення центрів кристалізації зростає зі збільшенням густини струму. Проте дуже висока густина струму призводить до утворення осадів з низькою міцністю і нерівномірним покриттям електрода, до утворення тріщин, виникнення концентраційної поляризації, а також виділення газів. Тому густину струму підтримують в інтервалі 0,01...0,1 А / см².

Зменшенню концентраційної поляризації у процесі електролізу сприяє перемішування розчину, а також підвищення температури (за рахунок підвищення рухливості іонів і зменшення в'язкості розчинника). Зменшення перенапруги може спричинити виділення газу, тому передбачити вплив температури практично неможливо. У кожному конкретному випадку оптимальне значення температури визначають експериментально.

Якість осаду залежить також від того, в якій формі є іон металу в розчині. З розчинів комплексних сполук виділяються гладші і щільніші осадки, ніж з розчинів аква-іонів металів. У випадку введення ліганду, який зв'язує іони металу у комплекс, переважно простежується зміщення значення E^0 окисно-відновної пари до негативніших значень. Величину зміщення можна розрахувати з константи стійкості комплексного іона. Це можна використати для розділення окисно-відновних систем з близькими значеннями E^0 . Наприклад, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,345\text{В}$, $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0,320\text{В}$. У тартратному буфері з рН 6 можна кількісно розділити ці два іони.

Метод електрогравіметрії – **абсолютний**, характеризується високою точністю, селективністю (зокрема, електроліз при контрольованому катодному потенціалі), можливістю визначення великих і малих концентрацій, проте визначувана кількість металів обмежена, успішно визначають Cu, Pb, Ni, Cd, Zn, Ag та деякі інші. Чутливість електрогравіметрії обмежується складністю визначення невеликої різниці мас чистого електрода й електрода з осадом. Переважно достатньо осадити 0,2...5 ммоль речовини.

4.2.6 Електроліз на ртутному катоді

Метали, які утворюють амальгами, можна осаджувати на ртутних електродах. Цей метод особливо активно використовують як попередню стадію аналізування для розділення іонів. Електроліз на ртутному катоді (РК) деколи використовують і для визначення іонів, які не виділяються на Pt електроді.

Розділення іонів на РК пов'язане з великою перенапругою виділення H_2 на РК, значення якої при густині струму 10 мА / см² сягає 1,16 В, а також зі здатністю металів утворювати амальгаму з Hg. За здатністю утворювати амальгами всі метали умовно поділяють на групи.

Розчинність у ртуті

< 0,001 %	до 0,1 %	0,1 – 1 %	> 1%
Be, Fe, Ni	Cu, Al, Li	Na, Ba, Mg, Sr	Tl, Zn, Cd, Cs

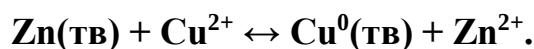
При електролізі в результаті утворення колоїдних розчинів концентрація металу в амальгамі може бути значно вищою, наприклад: Ni розчинний у Hg в межах від 0,0001 до 1,7 %.

При електролізі сульфатнокислих розчинів солей до потенціалу виділення водню $E_{H_2} = -1,1В$ Е на Hg катоді будуть виділятися Fe, Cr, Cd, Zn, Co, Bi, Mo, Ni та інші, всього понад 20 елементів. Не будуть виділятися лужні і лужноземельні метали, Al, Ti, U, V. Отож, можливе їхнє розділення. Наприклад, аналізуючи сталь, можна відокремити Fe від Al, Ti, V. Усі ці елементи залишаться в розчині, а Fe перейде в амальгаму.

Електроліз на ртутному катоді суттєво спрощує і прискорює аналізування складних об'єктів: руд, мінералів, концентратів, сплавів тощо.

4.2.7 Теоретичні основи внутрішнього електролізу

В основу методу *внутрішнього (самочинного) електролізу* покладено використання роботи гальванічного елемента, в якому при короткому замиканні обох електродів відбувається осадження металу без накладання зовнішньої електрорушійної сили. Від'ємний електрод розчиняється, а катіони електропозитивніших металів розряджаються на додатному електроді й осаджуються. Таку назву цей метод одержав тому, що в ньому не застосовують зовнішнього джерела струму. Наприклад, іони купруму(II) кількісно виділяють із розчину на платиновому електроді (катоді). Якщо цей електрод з'єднати з цинковим електродом, що занурений у розчин солі цинку, то у гальванічному елементі відбувається така реакція:



Якщо реакція відбувається до усталення рівноваги, то практично всі іони купруму(II) будуть осаджені на катоді, тобто повністю видалені з розчину.

Перевага методу – надзвичайна простота апаратури та висока селективність. Правильний вибір матеріалу анода забезпечує селективне осадження металів при сумісній присутності багатьох інших. Анод вибирають так, щоб стандартний редокс-потенціал металу, з якого він виготовлений, був меншим порівняно з редокс-потенціалом визначуваного елемента. Іншими словами, анод повинен бути менш шляхетним порівняно з визначуваним елементом.

Якщо вміст визначуваного компонента незначний, то електроосадження відбувається без ускладнень. Проте за великої концентрації визначуваного

компонента поряд з осадженням на катоді може відбуватися виділення металу на аноді. Це явище називається *цементацією*. Для уникнення цементації катодний і анодний простори розділяють пористою напівпроникною мембраною.

Оскільки на Pt-катоді виділяються лише електропозитивніші метали, ніж метал анода, який розчиняється, то метод внутрішнього електролізу можна застосовувати для роздільного визначення домішок кількох металів (якщо користуватися анодами з різних металів).

Наприклад, розглянемо спосіб визначення Cu і Cd у металічному Zn. Якщо в розчин, який містить сіль цинку та домішки солей купруму і кадмію занурити Zn-анод, з'єднаний з Pt-катодом, то на катоді виділяється і Cu, і Cd. Якщо ж застосувати Fe-анод, то на Pt виділиться тільки купрум, тому що він електропозитивніший, ніж ферум; іони кадмію(II) залишаться в розчині, оскільки їхній потенціал електронегативніший порівняно з Fe. Після виділення міді з використанням залізного анода можна застосувати цинковий анод і осадити кадмій

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,345\text{В}, E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}, E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40\text{В}, \\ E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04\text{В}.$$

Використовуючи цинковий і платиновий електроди, виділяють Au, Ag, Hg із ціанідних розчинів.

Метод внутрішнього електролізу придатний для виділення малих кількостей будь-якого металу в присутності значних кількостей металів, які виділяються при більш від'ємних потенціалах. Фізичні та хімічні умови осадження металів у методі внутрішнього електролізу аналогічні до методу електрогравіметрії з наданням зовнішньої ЕРС.

Потенціали виділення металів при внутрішньому електролізі залежать від чистоти анода, інтенсивності окиснення металів киснем повітря, швидкості розчинення повітря в електроліті та схильністю металів до пасивації. Для зміщення потенціалів виділення наявних у розчині металів можна використовувати комплексуючі агенти.

4.3 Вольтамперометрія

4.3.1 Основи методу

Вольтамперометрія об'єднує методи мікроелектролізу, в яких джерелом інформації про якісний і кількісний склад проби є поляризаційні криві (залежності сили струму від величини прикладеного потенціалу). Поляризаційні криві одержують електролізом досліджуваного розчину при поступовому збільшенні напруги і фіксуванні сили струму, який протікає через комірку. Електроліз речовини, яка електроокиснюється чи електровідновлюється,

проводять на індикаторному електроді, що легко поляризується та має малу поверхню – на *мікроелектроді*. Залежно від розгортки потенціалу і механізму масоперенесення розрізняють вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу, методи зі ступінчастою зміною потенціалу, гідродинамічні методи й інверсійну вольтамперометрію.

Використовувати вольтамперні криві в аналітичній практиці почали у 1922 р. Це пов'язано з науковими працями чеського вченого Я. Гейровського, який за відкриття і розвиток цього методу в 1959 р. став лауреатом Нобелівської премії. Я. Гейровський проводив електроліз на ртутному крапельному електроді (р.к.е.) і назвав свій метод *полярографією*, тому традиційно вольтамперометрію з використанням р.к.е. називають полярографією. Класифікацію полярографічних методів наведено у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11 – Різновиди полярографічних методів аналізування

Назва методу	Стисла характеристика	Чутливість, М	$\Delta E_{1/2}$, ΔE_p для одержання роздільних хвиль, В	Форма кривої
Класична	I записують як функцію E, що лінійно змінюється зі швидкістю до 5 мВ/с	10^{-5}	0,10	S-подібна крива
Зміннострумова	E змінюється лінійно; одночасно накладають змінну напругу з постійною амплітудою у декілька мВ. Вимірюють змінний струм як функцію лінійної напруги E	10^{-6}	0,05	Максимум струму (пік)
Диференційна імпульсна	E змінюється лінійно, одночасно накладають імпульси прямокутної форми з амплітудою 10...100 мВ. Струм вимірюють до накладання імпульсу і в кінці імпульсу. Реєструють ΔI як функцію лінійної напруги E	10^{-8}	До 0,05	Максимум струму (пік)
З лінійною розгорткою потенціалу (осцилографічна)	E змінюється лінійно зі швидкістю 100 мВ/с і більше, вимірювання проводять в останні 2...3 с життя ртутної краплі	10^{-7}	0,05	Максимум струму (пік)
Інверсійна	Метал виділяють електролітично протягом 5...30 хв на стаціонарній ртутній краплі при постійній напрузі, потім E лінійно зменшують і реєструють I	10^{-9}	0,1	Максимум анодного струму (анодний пік)

Схема установки для вольтамперометрії. Вольтамперометрична комірка – це досліджуваний розчин, в який занурено три електроди: індикаторний мікроелектрод, електрод порівняння і допоміжний електрод. Струм протікає через індикаторний і допоміжний електроди. Потенціостат контролює напругу між індикаторним і допоміжним електродами, підтримуючи різницю потенціалів індикаторного й електрода порівняння відповідно до наперед вибраної розгортки потенціалів, яка забезпечується програматором (розподільувачем напруги). Струм у контурі між індикаторним і електродом порівняння не протікає.

Електродами порівняння можуть бути каломелевий чи аргентум-хлоридний електроди, а допоміжним (струмопровідним) електродом – платинова дрітина.

Принципову схему полярографічної установки зображено на рисунку 4.16.



1 – індикаторний мікроелектрод; 2 – допоміжний електрод;
3 – електрод порівняння

Рисунок 4.16 – Схема полярографічної установки

Для вольтамперометричного аналізування простих за складом розчинів можна використовувати й простішу двоелектродну схему: індикаторний і електрод порівняння. Для роботи у хлоридних середовищах електродом порівняння може бути шар донної ртуті: унаслідок часткового анодного окиснення ртуті й утворення на її поверхні шару каломелі він працює як електрод другого роду.

4.3.2 Поляризація індикаторного електрода та процеси деполяризації

Поляризація електрода означає, що електрод, незважаючи на прикладену напругу, не проводить струму. Усі електроди поляризовані лише в деяких вузьких межах потенціалів. Тверді електроди (платинові, графітові, золоті, скловуглецеві) у водних розчинах поляризовані в межах приблизно від -1 до $+1$ В. На ртутному електроді надзвичайно висока перенапруга

виділення водню, проте ртуть окиснюється вже при потенціалі +0,2 В, тому ртутний електрод поляризований у межах від -2 до +0,2 В. Причина поляризації полягає у кінетичному утрудненні електрохімічної реакції розрядження іонів електролітів, унаслідок чого виникає перенапруга.

Неполяризовані електроди не змінюють свого потенціалу при протіканні струму. До неполяризованих електродів належать електроди порівняння всіх типів – їхні потенціали постійні незалежно від сили струму в колі.

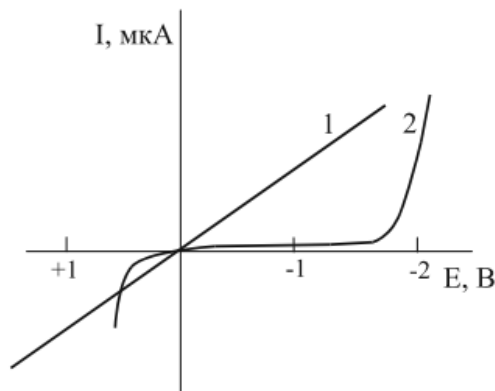
Якщо обидва електроди неполяризовані, то їхні потенціали не змінюються, сила струму пов'язана з напругою на електродах законом Ома і вольтамперна крива в цьому випадку буде прямолінійною залежністю (рис. 4.17.). Такий випадок можливий, коли робочим буде мідний електрод. У випадку поляризованого робочого електрода, наприклад ртутного крапельного (р.к.е.), незважаючи на прикладену напругу, в деяких межах потенціалів струм через комірку практично не протікає. У такому випадку сила струму пов'язана з напругою на електродах рівнянням

$$i = \frac{E_{\text{зов}} - P}{R},$$

де $E_{\text{зов}}$ – прикладена напруга;

R – опір електролітичної комірки;

P – поляризація, тобто електрорушійна сила, яка діє проти напруги зовнішнього джерела.



1 – мідного; 2 – ртутного

Рисунок 4.17 – Вольтамперні характеристики неполяризованих крапельних індикаторних електродів

Для прикладеного ззовні до вольтамперометричної комірки потенціалу можна записати:

$$E_{\text{зов}} = E_{\text{рівн}} + \Pi + iR,$$

де $E_{\text{рівн}} = E_a - E_k$ – рівноважний потенціал при розімкнутому ланцюзі;

Π – перенапруга;

iR – омичний спад напруг.

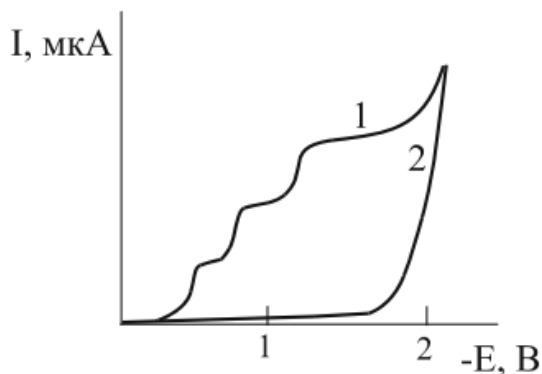
Використовуючи концентровані розчини індиферентних електролітів, які називають фоновими електролітами, можна зробити опір розчину дуже малим ($\sim 100 \text{ Ом}$). Якщо струм не перевищує 10^{-6} А , то величина iR становитиме $\sim 1 \text{ мВ}$, нею можна знехтувати.

Оскільки потенціал допоміжного (неполяризованого) електрода сталий, то вся поляризація виявляється тільки на індикаторному електроді, який вважається *ідеально поляризованим*. При ідеальній поляризації ртутного крапельного електрода його потенціал дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком прикладеної зовні напрузі.

Отже, форма кривих струм-потенціал відповідно залежить не від потенціалу неполяризованого електрода, а лише від поляризації р.к.е., яка залежить від складу розчину.

Повернемось до рисунка 4.17: на ртутному крапельному електроді до потенціалу $-1,8 \text{ В}$ струм збільшується дуже незначно (зростає лише ємнісний струм). При потенціалах, негативніших від $-1,8 \text{ В}$, струм різко зростає. Це спричинене відновленням іонів фонового електроліту, наприклад, $\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$. Процес перенесення електронів, який відбувається на поляризованому електроді, тобто процес, пов'язаний з виникненням струму, зменшує поляризацію. Такі процеси називають *деполяризацією*, а речовини, які їх спричиняють, – *деполяризаторами*. Відновлення іонів K^+ – процес деполяризації, а іони K^+ – деполяризатори. Якщо в розчин додати іони Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , то з'являться три нові ділянки зростання струму при різних потенціалах: $-0,45$, $-0,60$, $-1,05 \text{ В}$. Це означає, що за таких потенціалів відбуваються процеси деполяризації, які відповідають електрохімічному відновленню, відповідно, $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Pb}$ ($-0,45 \text{ В}$), $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cd}$ ($-0,60 \text{ В}$), $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Zn}$ ($-1,05 \text{ В}$) на ртутному крапельному електроді (рис. 4.18).

Процеси відновлення відображаються на полярограмі у вигляді сходинок, які називають полярографічними хвилями. Крива 2 на рисунку 4.18, наведена для порівняння, відповідає кривій 2 на рисунку 4.17 і є полярограмою розчину фонового електроліту.



1 – Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ; 2 – фоновий електроліт

Рисунок 4.18 – Схематична полярограма розчину і фонового електроліту

Горизонтальні ділянки кривих, які простежуємо після різкого зростання струму, відповідають наступній поляризації електрода, яка зумовлена зменшенням концентрації іонів-деполяризаторів у безпосередній близькості від поверхні електрода, тобто концентраційною поляризацією.

Я. Гейровський ввів поняття *ступеня поляризації і деполяризації*. Ступінь поляризації – це відношення $P/E_{\text{зовн}}$. Якщо це відношення дорівнює 1, то поляризація повна (100 %). При протіканні струму $P = E_{\text{зовн}} - iR$ це означає, що поляризація менша за $E_{\text{зовн}}$ на величину iR . Будь-яке зменшення поляризації відповідає збільшенню деполяризації $iR / E_{\text{зовн}}$. За законом Ома для розчину електроліту маємо співвідношення $P / E_{\text{зовн}} + iR / E_{\text{зовн}} = 1$.

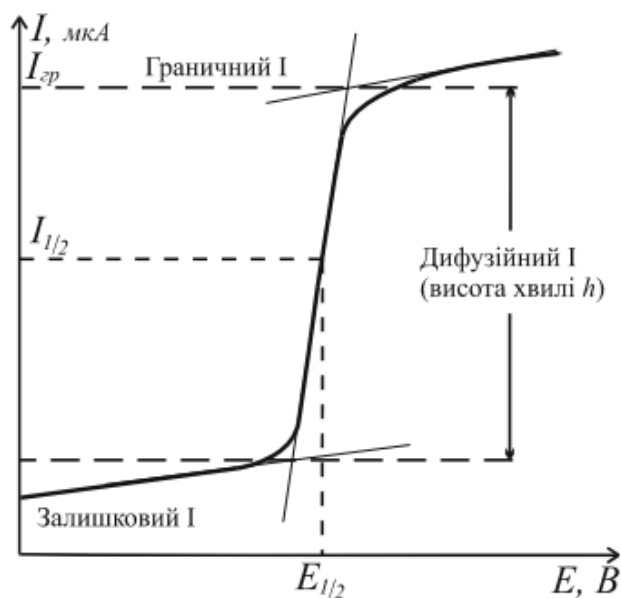
Крім ртутного індикаторного електрода, у вольтамперометрії використовують також тверді мікроелектроди. Головна перевага твердих електродів – їх можна використати в межах додатніших потенціалів (до +1,3 В), оскільки вони стійкіші до окиснення, а також нетоксичні (пари ртуті особливо токсичні, що вимагає дотримання спеціальних правил техніки безпеки). Тверді електроди мають низку недоліків, пов'язаних із утрудненим оновленням поверхні електрода, повільним встановленням граничного струму, невисокою чутливістю й іншими недоліками.

Широкого застосування набувають обертові та вібраційні платинові мікроелектроди, для яких характерне швидке встановлення постійного значення сили струму. При роботі з такими електродами розчин безперервно перемішується, а це зумовлює підведення до поверхні електрода іонів не лише шляхом дифузії, а й механічною конвекцією. Це збільшує (в 10...20 разів) величину граничного струму порівняно з дифузійним.

4.3.3 Полярोगрами (залежності I від E)

Полярोगрафічна крива – це графічне зображення залежності величини сили струму від величини прикладеної напруги в умовах дифузійного масоперенесення (рис. 4.19). Форма кривих $I - E$ з використанням різних електродів порівняння повністю збігається, але вони зсуваються по осі потенціалів на величину, яка дорівнює різниці потенціалів між різними неполяризованими електродами. Полярोगрама містить якісну та кількісну інформацію про іон, який відновлюється чи окиснюється на р.к.е.

Класична полярोगрама складається з трьох ділянок: залишкового струму, струму, контрольованого пересенням заряду, і граничного струму (рис. 4.19). *Залишковий струм* виникає при невеликих негативних потенціалах електрода, і від величини залежить чутливість полярोगрафічного аналізу. Залишковий струм складається з *фарадеївського* й *ємнісного* струмів. Фарадеївська компонента залишкового струму зумовлена електрохімічним відновленням чи окисненням домішок у фоновому електроліті. Концентрація фонового електроліту значна порівняно з концентрацією визначуваної речовини, тому фарадеївська складова може бути значною.



$E_{1/2}$ – потенціал півхвилі; I_{zp} – граничний струм; h – висота хвилі
Рисунок 4.19 – Вигляд класичної полярографічної хвилі для гіпотетичного процесу $A + n e \rightarrow B$

Ємнісний струм пов'язаний з утворенням подвійного електричного шару на межі розділу індикаторний електрод/електроліт (на поверхні ртутної краплі). Згідно з уявленнями Гемгольца подвійний електричний шар можна розглядати як плоский конденсатор. Ємнісний струм при реєстрації полярограми протікає постійно, оскільки конденсатор постійно заряджається. З ростом краплі ємнісний струм зменшується пропорційно $t^{-1/3}$, а після її відриву й утворення нової краплі знову зростає. Одночасно величина фарадеївського струму, зумовленого відновленням чи окисненням визначуваної речовини, навпаки, зростає протягом життя краплі пропорційно $t^{1/6}$ (рис. 4.20). Сучасна апаратура надає змоги вимірювати струм у кінці життя краплі, де відношення ємнісного та фарадеївського струмів найбільше.

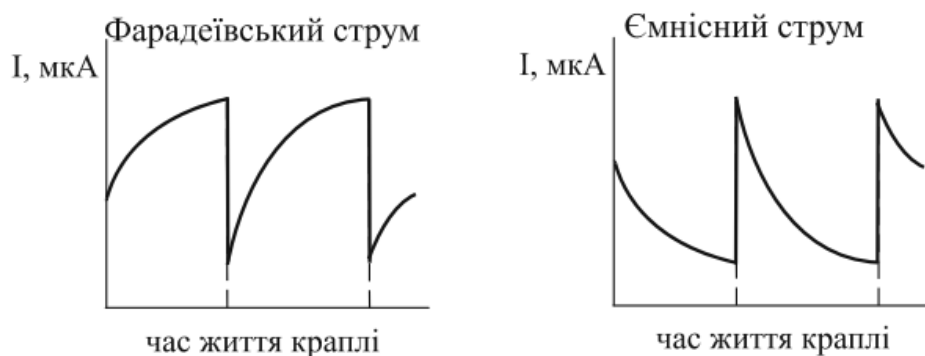


Рисунок 4.20 – Залежність фарадеївського і ємнісного струмів на р.к.е. від часу

На ділянці, контрольованій перенесенням заряду, струм зростає експоненційно зі збільшенням потенціалу. Концентрація іонів, які відновлюються в приелектродному шарі, зменшується, але за рахунок дифузії з маси розчину до поверхні р.к.е. доставляються нові порції іонів деполаризатора. Швидкість електрохімічної реакції визначається її кінетикою.

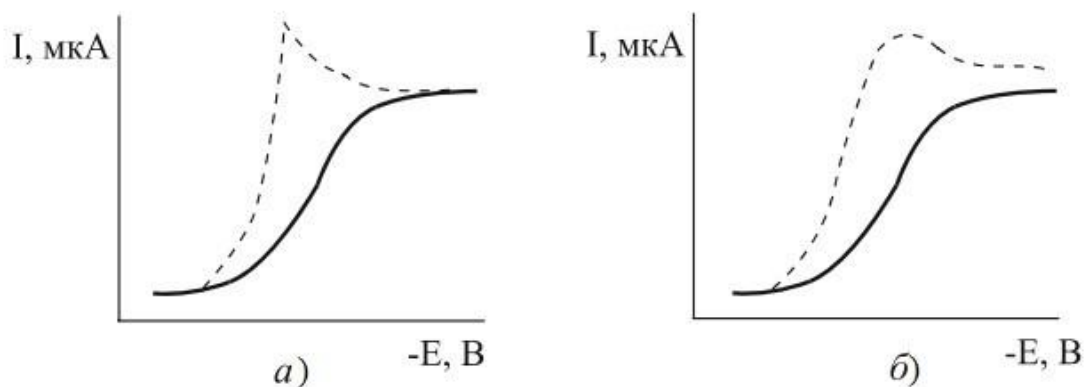
У межах плато на полярографічній хвилі у неперемішуваних розчинах швидкість електрохімічної реакції значно більша від швидкості дифузії іонів деполаризатора до поверхні електрода. Концентрація деполаризатора зменшується у приелектродному шарі до нескінченно малої величини порівняно з концентрацією в масі розчину, виникає градієнт концентрацій. Різниця концентрацій, яка визначає швидкість дифузії при сталій температурі, буде постійною, тому швидкість підведення іонів до поверхні електрода постійна. Такий стан рівноваги характеризується постійним значенням величини сили струму, яка не змінюється при подальшому зростанні потенціалу. Таке постійне значення сили струму, яке визначається швидкістю дифузії іонів до електрода, називають *граничним дифузійним струмом*.

Серед інших процесів масоперенесення має значення міграція іонів до електрода під впливом електричного поля. Якщо не усунути впливу *міграційного струму*, який при цьому виникає, то загальний струм виявиться неконтрольованим. Усувають вплив міграційного струму введенням у розчин індиферентного (фонового) електроліту високої концентрації ($C_x:C_f=1:100$), який відновлюється (окиснюється) при негативніших значеннях потенціалу, ніж досліджуваний іон. Іони фонового електроліту екранують електрод і зменшують міграцію під дією електричного поля до нуля. Як фонові електроліти застосовують перхлорати, нітрати, сульфати, хлориди лужних і лужноземельних металів. Такі солі допомагають досліджувати електродні процеси в широких межах потенціалів: у перхлоратах лужних металів – від +0,4 до -2,0 В стосовно н.к.е., а при використанні тетраамонійних солей – до -2,6 В. Крім того, введення фонового електроліту забезпечує електропровідність розчину.

Зазначимо, що полярографічна хвиля, зображена на рисунку 4.19, ідеалізована. У реальних умовах лінія полярографічної хвилі «порізана» осциляціями при реєстрації середніх значень струму або має східцеподібний характер за рахунок операції вибірки значень струму. Частота осциляцій дорівнює частоті зміни крапель, вони спричинені неідеальністю усереднюючих фільтрів.

На форму полярографічної хвилі впливають також полярографічні максимуми та наявність розчиненого кисню.

Полярографічні хвилі дуже часто zdeформовані максимумами, які виникають на ділянці граничного струму. Розрізняють максимуми першого та другого роду. Максимуми першого роду виникають у розведених розчинах електролітів і мають вигляд гострих піків, другого роду – у концентрованих розчинах електролітів при менших швидкостях витікання ртуті, мають «розмитий» вигляд і не зменшуються до величини граничного струму (рис. 4.21). Суцільними лініями зображені відповідні полярографічні хвилі за відсутності максимумів



a – перший рід; б – другий рід (пунктирні лінії)
 Рисунок 4.21 – Максимуми першого і другого роду

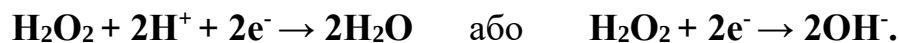
Головна причина виникнення максимумів першого роду – нерівномірний розподіл заряду на поверхні ртутної краплі, а другого – занадто швидке витікання ртуті з капіляра. Обидві причини зумовлюють рух поверхні ртутної краплі, і, як наслідок, перемішування розчину близько поверхні краплі. У результаті доставка деполаризатора до приелектродного шару відбувається не лише за рахунок дифузії і зростає струм.

Механізм дії усунення максимумів першого і другого роду однаковий: у розчині для полярографування вводять поверхнево-активні речовини (ПАР) (желатин, агар-агар, Тритон Х-100 тощо). ПАР адсорбуються на ртуті і в результаті руху поверхні електрода нагромаджуються коло шийки краплі. Поверхневий натяг у верхній частині знижується і стає менше, ніж у нижній. Це спричиняє силу, направлену проти руху поверхні. При достатньо великих концентраціях ПАР ($\sim 10^{-4}\%$) рух поверхні припиняється і струм зменшується до величини граничного. Максимуми другого роду зменшуються також при пониженні висоти ртутного стовпа, оскільки зменшується швидкість витікання ртуті. Зазначимо, що ПАР необхідні лише у класичній полярографії.

Розчинений у розчині кисень відновлюється на р.к.е. з утворенням двох хвиль. Перша стадія відповідає відновленню молекулярного кисню до гідроген пероксиду і починається вже при $-0,1$ В:



Подальше відновлення до води чи гідроксид-іонів (залежно від рН середовища) відбувається при -1 В:



Оскільки хвилі відновлення кисню виникають у межах 0...-1 В, то кисень заважає визначенню багатьох речовин, які відновлюються в цих межах потенціалів. Для видалення кисню через досліджуваний розчин з будь-яким рН попередньо продувають інертний газ (переважно азот чи аргон). З лужних розчинів кисень можна видалити хімічним способом – додаванням натрію сульфіту.

Отже, для того, щоб отримати полярограму, треба виконати такі умови:

- індикаторний електрод повинен бути ідеально поляризованим;
- треба вводити фоновий електроліт для забезпечення електропровідності розчину і для усунення міграційної складової струму;
- вводити ПАР для усунення максимумів;
- видалити кисень.

4.3.4 Якісне полярографічне аналізування. Рівняння полярографічної хвилі

Якісна інформація про природу іона, який відновлюється на р.к.е., міститься у розташуванні полярографічної хвилі щодо осі потенціалів. Потенціал р.к.е., на якому відбувається оборотний процес, описується рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисн}}}{C_{\text{відновл}}}.$$

Сила струму в процесі відновлення збільшується і концентрація іонів, які відновлюються у приелектродному шарі, зменшується. Нові порції іонів деполаризатора надходять до поверхні р.к.е. за рахунок дифузії з об'єму розчину. Сила струму в колі залежить від швидкості дифузії, яка пропорційна різниці концентрацій в об'ємі розчину ($C^0_{\text{окисн}}$) і у приелектродному шарі ($C_{\text{окисн}}$):

$$i = k(C^0_{\text{окисн}} - C_{\text{окисн}}).$$

В умовах граничного дифузійного струму концентрація іонів деполаризатора в глибині розчину постійна, оскільки електроліз відбувається при дуже малому значенні сили струму ($\sim 10^{-5}$ А), а концентрація у приелектродному шарі – близька до нуля. Отже, при

$$C_{\text{окисн}} = 0 \quad \text{та} \quad i_d = k C^0_{\text{окисн}}.$$

Звідси

$$i = i_d - k C^0_{\text{окисн}},$$

$$C_{\text{окисн}} = \frac{i_d - i}{k}.$$

Концентрація відновленої форми пропорційна силі струму $C_{\text{відновл}} = i/k'$.

Підставляємо значення концентрацій окисненої та відновленої форми у рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d - i)k}{k'i}.$$

Коефіцієнти k і k' – сталі величини, виділивши їх і об'єднавши з E^0 , отримаємо *рівняння катодної полярографічної хвилі* Гейровського – Ільковича для оборотного процесу

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i},$$

де $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі.

Потенціал півхвилі – це потенціал, за якого сила струму дорівнює половині граничного дифузійного (рис. 4.22). Потенціал півхвилі залежить від природи іона деполаризатора, але незалежить від його концентрації.

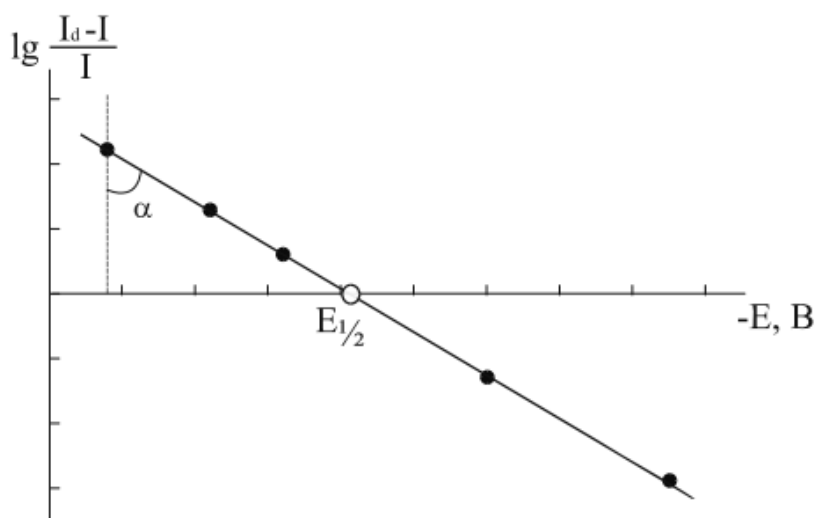


Рисунок 4.22 – Графічне визначення потенціалу півхвилі за рівнянням полярографічної хвилі

Тому $E_{1/2}$ можна використовувати для якісної ідентифікації речовин, які беруть участь в електродному процесі. Це треба робити з обережністю, оскільки на $E_{1/2}$ впливають природа та концентрація фонового електроліту (табл. 4.12), рН розчину тощо.

Таблиця 4.12 – Вплив фонового електроліту на $-E_{1/2}$, В деяких іонів

C(KCl), М	Tl ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
0,02	—	0,988	0,377	0,578
0,1	0,459	0,985	0,396	0,599
0,25	0,466	—	0,409	—
1,0	0,488	1,02	0,435	0,642
1M NH ₃ / NH ₄ Cl	0,45	1,31	0,46	0,76

Особливе значення має наявність у розчині речовин, здатних до комплексоутворення з визначуваним іоном. Присутність ліганду в розчині зміщує потенціал півхвилі у від'ємний бік потенціалів, що використовується для визначення складу та константи стійкості координаційних сполук. Теоретично для оборотної електродної реакції $E_{1/2}$ наближено дорівнює стандартному електродному потенціалу. Проте практично ця рівність витримується далеко не завжди. Різниця між $E_{1/2}$ і E^0 може бути спричинена різними факторами, наприклад, кінетичними чи адсорбційними явищами.

Практичне використання рівняння оборотної полярографічної хвилі. Рівняння полярографічної хвилі є інформативним. Використовуючи це рівняння, можна:

- визначити $E_{1/2}$;
- кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі;
- оцінити оборотність електродного процесу.

Визначення потенціалу півхвилі. Якщо рівняння полярографічної хвилі записати у формі

$$\frac{n}{0,059}(E - E_{1/2}) = \lg \frac{i_d - i}{i},$$

то графічна залежність $\lg \frac{i_d - i}{i}$ від потенціалу електрода E описується прямою з кутовим нахилом, який дорівнює $\frac{0,059}{n}$. Потенціал, за якого

$\lg \frac{i_d - i}{i} = 0$, відповідає потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ (рис. 4.22). Це надає змоги точніше визначити $E_{1/2}$, ніж безпосередньо за хвилею.

Критерії оборотності електродного процесу. Тангенс кута α нахилу напівлогарифмічної залежності (див. рис. 4.22) $\lg \frac{i_d - i}{i}$ від потенціалу електрода E є основним критерієм оборотності електродного процесу. До того часу, доки швидкість перенесення заряду значно більша за швидкість масоперенесення, відношення концентрацій окисненої та відновної форм описується рівнянням Нернста, тобто виконується умова оборотності.

Величина кутового коефіцієнта напівлогарифмічної залежності для оборотної хвилі повинна дорівнювати теоретичному значенню

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i_d - i}{i}} = \frac{0,059}{n}.$$

Для використання цього діагностичного критерію треба знати кількість електронів, які беруть участь у реакції на електроді. Якщо тангенс α кута нахилу кривої перевищує теоретичне значення, то можна говорити про відхилення від оборотності процесу.

Визначення кількості електронів. Якщо електродна реакція оборотна, то із нахилу прямої в півлогарифмованих координатах можна обчислити кількість перенесених у електрохімічній реакції електронів. При $t = 25^\circ\text{C}$ для одноелектронного процесу

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,059}{n} = 0,059 \text{ В}.$$

Відповідно, для дво- і триелектронних процесів $\operatorname{tg} \alpha$ дорівнює 29,5 і 19,7 мВ на логарифмічну одиницю. Якщо немає інформації про оборотність процесу, то збігання результатів логарифмічного аналізування полярограми з однією з трьох зазначених умов надає підстави говорити про оборотність процесу і визначити n .

Існує інший спосіб визначення оборотності процесу та розрахунку n на основі полярографічної кривої, який відомий під назвою «критерій Томаша». Відомо, що потенціал на 1/4 і 3/4 висоти полярографічної хвилі так, як і $E_{1/2}$, не залежить від концентрації і описується такими рівняннями:

$$E_{1/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln 3 \quad \text{і} \quad E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln 3.$$

Тобто, оборотний електродний процес описується рівняннями, за якими потенціали $E_{1/4}$ і $E_{3/4}$ однаково віддалені від $E_{1/2}$:

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{RT}{nF} \ln 3.$$

Різниця потенціалів $E_{1/4} - E_{3/4}$ залежить лише від кількості електронів, які переносяться на частинку деполаризатора. Для одноелектронного процесу вона дорівнює 0,059 В, для двоелектронного процесу – 0,029 В. За допомогою цього критерію можна визначити оборотність процесу і кількість електронів n .

Рівняння полярографічної хвилі необоротного електродного процесу. Якщо швидкість перенесення заряду значно нижча, ніж швидкість дифузії деполаризатора до електрода, то співвідношення між окисненою і відновленою формами залежить від кінетики обміну зарядів. Цей обмін настільки повільний, що потенціал не досягає рівноважного значення, відповідно до рівняння Нернста. Ці процеси є необоротними і характеризуються такими ознаками: $E_{1/2}$ відновлення окисненої і $E_{1/2}$ окиснення відновленої форм достатньо відрізняються між собою, а інколи відновлена форма взагалі не дає полярограми (полярографічно не окиснюється). Нахил прямої в напівлогарифмічних координатах для необоротної хвилі значно перевищує теоретичне значення $0,059/n$. Необоротна полярографічна хвиля описується рівнянням

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln \frac{i_d - i}{i},$$

де α – коефіцієнт перенесення заряду для катодного процесу;

n_{α} – кількість електронів, які переносяться у найповільнішій стадії. Коефіцієнт перенесення заряду α – це постійна величина для визначеного електродного процесу, яка може набувати значень від 0 до 1. Зрозуміло, що для оборотних процесів $\alpha = 1$.

Аналізуючи полярограму катодного процесу, можна обчислити αn_{α} за рівнянням

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{0,059}{\alpha n_{\alpha}}.$$

Відновлення комплексних іонів. Полярографічний метод визначення β і координаційного числа комплексних сполук. При виведенні рівняння полярографічної хвилі приймалось, що у розчині є тільки вільні (гідратовані) іони Me^{n+} . Проте $E_{1/2}$ вільних (гідратованих) іонів металів при утворенні комплексів зміщуються до від'ємніших потенціалів. Потенціал півхвилі відновлення комплексного іона від'ємніший від $E_{1/2}$ незв'язаного в комплекс іона, оскільки при відновленні катіон металу повинен звільнитися від лігандів (продисоціювати). Це пов'язано із додатковою затратою енергії. Вимірюючи зсув потенціалу, як функцію концентрації комплексуючої речовини (ліганду), можна визначити співвідношення компонентів і константу стійкості β комплексу.

При полярографічному відновленні комплексних сполук можливі такі випадки:

- оборотне відновлення закомплексованого іона до вільного металу;
- ступеневе відновлення комплексів, катіони металів яких утворюють амальгаму;

– відновлення комплексів зі зміною ступеня окислення катіона-комплексоутворювача.

Головні умови для виведення рівняння полярографічної хвилі для комплексних іонів:

- метал, який, відновлюючись, утворює амальгаму;
- концентрація ліганду велика, так що концентрація ліганду в приелектродному шарі і в масі розчину рівні;
- рівновага дисоціації комплексу усталюється швидко і не впливає на процес відновлення.

Для найпростішого випадку оборотного відновлення центрального іона до вільного металу рівняння полярографічної хвилі має вигляд

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{n} \lg \beta - \frac{0,059p}{n} \lg C_L,$$

де $\Delta E_{1/2} = \Delta E_{1/2}^{\text{комплексу}} - \Delta E_{1/2}^{\text{незакомплекс.іон}}$ – зсув потенціалу півхвилі при відсутності ліганду;

β – константа стійкості комплексної сполуки;

p – заданий молярний концентрації ліганду C_L стосовно потенціалу півхвилі за координаційне число.

Графічна залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$ описується прямою (рис. 4.23) з кутовим нахилом, який дорівнює $\frac{0,059p}{n}$. Відрізок, який відсікає пряма від осі ординат, дорівнює $-\frac{0,059}{n} \lg \beta$. Отож, величини $\lg \beta$ і p визначають графічно, використовуючи залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$

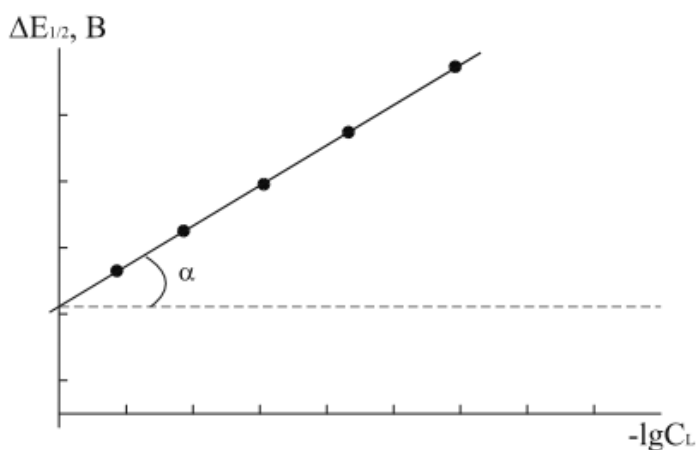


Рисунок 4.23 – Графічне визначення $\lg \beta$ і координаційного числа за рівнянням півхвилі для комплексних сполук

Якщо у розчині утворюється декілька комплексних сполук різного складу (з різним p) і їх β сильно відрізняються одна від одної, то залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$ виражається низкою прямолінійних ділянок зі зламами, причому їхня кількість відповідає кількості комплексів, які є в розчині. Тоді з кутових коефіцієнтів цих прямолінійних ділянок можна визначити число лігандів p і β кожного комплексу. Проте часто β послідовних комплексів незначно відрізняються один від одного, тому залежність $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_L$ виражається плавною лінією. У такому випадку потрібні додаткові обчислення.

Рівняння Ільковича для граничного дифузійного струму. Кількісне полярографічне аналізування. Для граничного дифузійного струму, який зумовлений електрохімічною реакцією на р.к.е., на підставі рівняння Фарадея можна записати

$$i = nF \frac{dN}{dt},$$

де $\frac{dN}{dt}$ – кількість молів деполаризатора, які підходять до електрода за одиницю часу і вступають в електрохімічну реакцію;

F – постійна Фарадея (96 500 Кл);

n – кількість електронів, які припадають на одну молекулу в електродній реакції.

Якщо деполаризатор підходить до електрода лише за рахунок дифузії, то згідно з першим законом Фіка можна обчислити величину $\frac{dN}{dt}$, а відтак знайти величину дифузійного струму.

Швидкість дифузії пропорційна градієнту концентрації і залежить від природи частинок, які дифундують. Відповідно до першого закону Фіка

$$\frac{dN}{dt} = DA \frac{dC}{dx},$$

де A – площа, через яку дифундують частинки деполаризатора;

dC/dx – градієнт концентрацій;

x – відстань від електрода;

D – коефіцієнт дифузії.

Переважаючі коефіцієнти дифузії у водних розчинах мають значення $10^{-6} \dots 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}^{-1}$.

Величину дифузійного струму визначає градієнт концентрації біля поверхні електрода, тобто $dC/dx_{(x=0)}$, отож

$$i = nF \frac{dN}{dt} = nFDA \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0}.$$

Проте р.к.е. – сферичний електрод, який постійно росте. Виведення рівняння градієнта концентрації для ростучого крапельного електрода значно складніше. Вперше це зробив Ількович у 1934 р, коли виводив рівняння для дифузійного струму. Він припустив, що дифузія до крапельного електрода відбувається аналогічно, як і у випадку плоского електрода. Додатково Ількович прийняв наближення:

- швидкість електрохімічної реакції значно більша за швидкість дифузії, електродний процес є оборотним;
- $i_m = 0$, немає максимумів на полярограмах;
- крапля має кулясту форму. Реально цього не може бути, оскільки крапля екранується капіляром;
- m – швидкість витікання ртуті з капіляра стала. Зрозуміло, що це не так, бо швидкість витікання краплі зменшується у процесі витікання;
- процеси на кожній наступній краплі незалежні, тобто не враховують процесів на попередній краплі.

Якщо врахувати ріст краплі, то початкове диференціальне рівняння дифузії зміниться, оскільки на градієнт концентрації впливає відносна швидкість руху поверхні краплі (її розширення) на зустріч потоку дифузії і зменшення внаслідок цього товщини дифузійного шару:

$$\frac{dC}{dx}_{(x=0)} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7}} \pi D t},$$

де C_0 – концентрація деполаризатора у приелектродному шарі у будь-який момент часу t , яка залежить від прикладеного потенціалу.

Якщо припустити, що ртутна крапля має кулясту форму, то площа поверхні р.к.е. дорівнює

$$A = 0,85m^{2/3}t^{2/3},$$

де m – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с;

t – час життя краплі, с.

Підставивши всі величини у рівняння для граничного струму, отримаємо $i = 706n(C - C_0)D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ – *рівняння Ільковича* для миттєвого струму.

Рівняння Ільковича визначає значення струму в усіх точках полярографічної кривої, тобто за будь-якої величини потенціалу р.к.е., від якого залежить C_0 . Зі збільшенням потенціалу відбувається зменшення концентрації

деполяризатора біля поверхні електрода і за досить від'ємних значень потенціалу $C_0 = 0$. При $C_0 = 0$ досягається граничний струм $i_{\text{гп}} = i_d$, тоді

$$i_d = 706nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6},$$

де i_d – граничний дифузійний струм, мА;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$;

m – маса ртуті, що витікає за 1 с, мг;

t – час життя краплі (період крапання), с;

C – молярна концентрація деполяризатора.

Фактично реєструють середнє значення миттєвого струму, яке дорівнює 6/7 миттєвого максимального струму, тоді рівняння Ільковича для середнього миттєвого струму становитиме

$$\bar{i}_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}.$$

Середній струм, як і максимальний, прямопропорційний концентрації деполяризатора.

Рівняння Ільковича додатково багато разів перевіряли з врахуванням впливу екранування ртутної краплі кінцем капіляра і її не цілком кульової форми. Низка дослідників (Мак Гілаврі, Райділ, Каутецький, Мацуда) виводили рівняння для миттєвого граничного струму. Проте їхні результати незначно відрізняються від одержаних за рівнянням Ільковича.

Наслідки з рівняння Ільковича. Серед факторів, які впливають на величину дифузійного струму, найважливішим є концентрація визначеної речовини. Рівняння Ільковича – основа кількісного полярографічного аналізування. Залежність дифузійного струму від концентрації деполяризатора описується прямою, яка проходить через початок координат. У випадку ідентичних умов експерименту рівняння Ільковича можна записати у вигляді $i_d = kC$, де константа k об'єднує всі постійні члени рівняння, яку знаходять шляхом градуювання. Залежність i_d від C використовують як градувальний графік. До умов експерименту належать умови роботи капіляра, температура і середовище (розчинник і фоновий електроліт, які визначають коефіцієнт дифузії деполяризатора). Лінійна залежність i_d від C чітко виконується під час роботи з капіляром з періодом крапання 3...5 с. У випадку швидкокрапаючих капілярів з $t < 2$ с ця стійкість дещо порушується. Це пов'язано з впливом на розчин поблизу поверхні електрода тангенціальних сил, які порушують дифузійний шар і зумовлюють зростання струму. Метод градувального графіка найбільш трудомісткий, проте

найточніший. Для аналізування добре вивчених систем, для яких лінійність залежності i_d від C визначена надійно, можна використовувати метод порівняння. Для аналізування складних сумішей використовують метод добавок.

Значення m і t у рівнянні Ільковича залежать від геометрії капіляра. Добуток $m^{2/3}t^{1/6}$ називають *константою капіляра* або *характеристикою капіляра*, вона відображає вплив характеристик електрода на дифузійний струм. Для порівняння значень дифузійних струмів того самого деполяризатора в однакових умовах, але з різними капілярами, використовують співвідношення

$$\frac{i_{d1}}{i_{d2}} = \frac{m_1^{2/3} t_1^{1/6}}{m_2^{2/3} t_2^{1/6}}.$$

Вплив висоти ртутного стовпа. Якщо при постійній концентрації електроактивної речовини змінювати висоту підняття ртутного резервуару (ртутного стовпа, h), то одночасно змінюються швидкість витікання ртуті з капіляра m та період його крапання t . Швидкість витікання ртуті пропорційна тиску ртуті P (за Пуазейлем) $m = kP$. Тиск ртуті $P = hgd'$, де d' – густина ртуті; g – прискорення сили падіння. Тоді $m = kP = k'h$. Величина t також залежить від h : $t = k'' / h$. Підставивши це в рівняння Ільковича, отримаємо:

$$\bar{i}_d = km^{2/3}t^{1/6} = k(k'h)\left(\frac{k''}{h}\right)^{1/6},$$

об'єднання констант дає рівність

$$i_d = kh^{1/2}.$$

Це рівняння використовують для експериментальної перевірки лінійної залежності i_d від $h^{1/2}$ як діагностичний критерій оцінювання дифузійного обмеження граничного струму. Рівняння Ільковича можна використовувати також для визначення коефіцієнта дифузії і кількості електронів, які беруть участь в електродному процесі.

4.3.5 Практичне використання класичної полярографії в аналізуванні

Винятково висока перенапряга виділення водню на ртутному крапаючому електроді і постійно оновлювана поверхня зумовили широке використання класичної полярографії в аналізуванні. В умовах, контрольованих

дифузією, класичну полярографію використовують для визначення речовин у діапазоні концентрацій $10^{-3} \dots 10^{-5}$ М. Межа визначення $10^{-6} \dots 10^{-5}$ М лімітується значенням залишкового струму.

У контрольованих умовах експерименту похибка визначення концентрації становить 1...5 %.

Селективність методу визначається різницею потенціалів півхвиль двох електроактивних речовин і співвідношенням їхніх концентрацій. Дві полярографічні хвилі добре розділяються, коли $\Delta E_{1/2} \geq 150 - 200$ мВ, а концентрації речовин приблизно однакові. Якщо концентрації двох речовин значно відрізняються, то можливість їхнього одночасного визначення залежить від того, чи потенціал речовини з більшою концентрацією є більш чи менш негативним від $E_{1/2}$ іншої визначуваної речовини. Для полярографічних хвиль, які перекриваються, можна використати вплив комплексоутворення. Класичним прикладом є розділення хвиль плюмбуму і талію. У кислих і нейтральних розчинах їхні полярографічні хвилі повністю перекриваються. У лужному середовищі плюмбум утворює гідроксидний комплекс, а талій залишається у стані акваіона. За рахунок цього $\Delta E_{1/2} \approx 300$ мВ, тому їх можна окремо визначати за сумірних концентрацій.

Методом класичної полярографії визначають Bi, Cd, In, Pb, Tl, Zn, Sn, Cr та ін. Деякі елементи визначають відновленням аніонів, наприклад: VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} та ін. Можливе визначення й органічних речовин, які відновлюються на р.к.е. (див. далі).

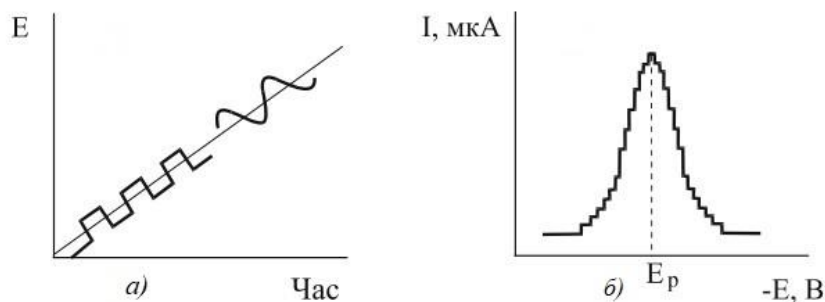
4.3.6 Різновиди вольтамперометричних методів

Один з недоліків класичної полярографії – недостатньо значна чутливість, зумовлена ємнісним струмом. Пошук шляхів збільшення співвідношення фарадеївського та ємнісного струмів зумовив виникнення інших вольтамперометричних методів. Наприклад, різницю часових характеристик ємнісного та фарадеївського струмів покладено в основу таст-полярографії. При вимірюванні струму у кінці періоду життя краплі покращується співвідношення $i_d/i_{\text{емніс}}$. Це надає змоги понизити межу визначення на порядок.

Збільшити співвідношення фарадеївського і ємнісного струмів можна, накладаючи на електроди змінну або пульсуючу напругу. Відповідні методи називаються зміннострумовою та імпульсною полярографією.

Зміннострумова полярографія. Зміннострумова полярографія відрізняється від класичної тим, що одночасно з лінійно зростаючою постійною напругою на електроди накладають змінну напругу невеликої амплітуди (5...30 мВ) і частотою у декілька десятків чи сотень Гц (рис. 4.24). Змінна напруга може мати форму прямокутників, синусоїди

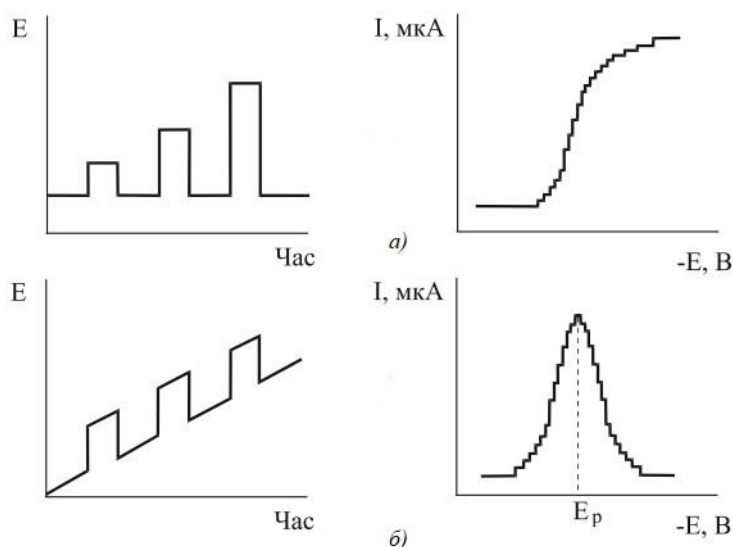
тощо. Струм вимірюють у кінці кожного напівперіоду змінної напруги, коли ємнісний струм мінімальний. Тому межа визначення знижується до 10^{-6} М. Зміннострумова полярограма має вигляд піка (рис. 4.24). Потенціал піка E_p збігається з потенціалом півхвилі.



а – у часі; б – вольтамперна крива

Рисунок 4.24 – Зміна потенціалу для зміннострумової полярографії

Імпульсна полярографія. Вирізняють нормальну та диференційну імпульсну полярографію. У нормальній імпульсній полярографії на електрод накладають імпульси постійної напруги прямокутної форми, які поступово зростають. Імпульси, тривалістю ~ 50 мс, накладають зразу після утворення нової краплі. Струм вимірюють перед відривом краплі. Часу між імпульсом і вимірюванням достатньо, щоб ємнісний струм зменшився до мінімальної величини. Фарадеївський струм також зменшується за цей час, але значно повільніше. У результаті межа визначення знижується до 10^{-6} М. Сходинки на нормальній імпульсній полярограмі спричинені переривчастим способом реєстрації сигналу (рис. 4.25).



а – нормальній; б – диференційній

Рисунок 4.25 – Зміна потенціалу у часі та вольтамперні криві для імпульсної полярографії

У диференційній імпульсній полярографії на постійну напругу, яка лінійно зростає зі швидкістю 0,1...0,2 В/хв, періодично накладають імпульси невеликої фіксованої амплітуди (10...100 мВ). Тривалість імпульсу 5...100 мс. Струм за час життя кожної краплі вимірюють двічі: перед накладанням імпульсу і безпосередньо перед відривом краплі (як і в нормальному імпульсному методі). Реєструють різницю виміряних струмів як функцію потенціалу електрода. У цьому випадку полярограма має вигляд піка (див. рис. 4.25). Потенціал піка E_p майже збігається з потенціалом півхвилі, лише зміщений на величину напруги імпульсу.

У диференційній імпульсній полярографії роздільна здатність набагато більша, ніж у нормальній імпульсній чи у класичній полярографії, і становить ~ 90 мВ. Розділення піків не залежить від співвідношення концентрацій відповідних електроактивних речовин. Головна перевага диференційної імпульсної полярографії – її висока чутливість – до 10^{-8} М.

Вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу на стаціонарному електроді (хроновольтамперометрія). У цих методах на індикаторний електрод з постійною площею поверхні накладають лінійну розгортку потенціалу

$$E_t = E_0 \pm vt,$$

де v – швидкість розгортки потенціалу;

t – час електролізу;

E_0 – початковий потенціал, В;

E_t – потенціал у будь-який момент часу;

$\pm$ – напрям зміни потенціалу.

Стаціонарним електродом може бути будь-який твердий електрод (платиновий, золотий, графітовий тощо), а також стаціонарна ртутна крапля (с.р.к.). Уся вольтамперна залежність реєструється на тій самій електродній поверхні. У випадку с.р.к. поверхня електрода не оновлюється у процесі аналізування, на відміну від р.к.е.

Швидкість розгортки v може змінюватись від 0,01 до 1 і більше В/с. Якщо $v > 0,1$ В/с, то для реєстрації ід не можна використати інерційний самописець. Раніше для цього використовували електронно-променеві трубки, тому метод отримав назву осцилографічної вольтамперометрії, яку тепер майже не використовують.

Велика швидкість розгортки потенціалу є головною відмінністю між вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалу і класичною

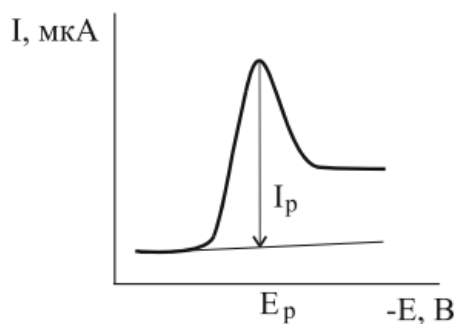


Рисунок 4.26 – Вольтамперограма з лінійною розгорткою потенціалу

полярографією. Реєструють динамічну залежність i_d від E . Вісь потенціалів одночасно є і віссю часу, оскільки швидкість розгортки (накладання) потенціалу постійна. Вольтамперограма з лінійною розгорткою потенціалу має вигляд піка (рис. 4.26). На вольтамперограмі є три чіткі ділянки. Перша ділянка відповідає залишковому струму. Коли потенціал електрода досягає потенціалу відновлення (окиснення) електроактивної речовини, виникає фарадеївський струм, який швидко зростає зі зростанням потенціалу електрода. Струм у максимумі вольтамперограми (струм піка) переважає величину i_d відповідної класичної вольтамперограми, оскільки одночасно відбувається відновлення практично всіх іонів приелектродного шару. Приелектродний шар збіднюється визначуваними іонами, градієнт концентрації зростає. При подальшому зростанні потенціалу струм зменшується через збільшення товщини збідненого шару. Швидкість дифузії недостатня, щоб поповнити дефіцит іонів за такий короткий час (десяті та соті частки с). Потенціал піка E_p є якісною характеристикою іона, а сила струму у максимумі піка i_p (висота піка h_p) – кількісною.

Для оборотних окисно-відновних систем потенціал піка і півхвилі пов'язані між собою співвідношенням

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{0,029}{n}.$$

Сила струму i_p прямо пропорційна концентрації електроактивного іона і описується рівнянням Рендлса – Шевчика

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C,$$

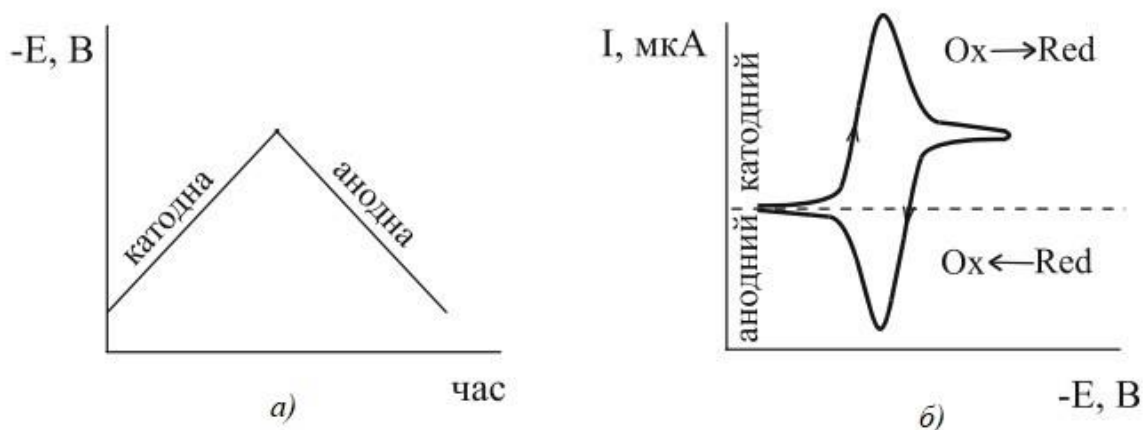
де A – площа поверхні електрода, см^2 ;

v – швидкість розгортки потенціалу, В/с .

Електроди з постійною площею поверхні мають таку перевагу, що залишковий струм на них на порядок менший, ніж на р.к.е. Це надає змоги зменшити на порядок межу визначення. Недоліком є те, що у деяких випадках поверхня забруднюється продуктами електродної реакції. Тоді поверхню твердих електродів очищують поліруванням, проте оновлена і вихідна поверхні можуть відрізнятися на 5...10 %. У цьому випадку необхідне повторне градування. Це не стосується с.р.к., поверхня якої оновлюється примусовим відривом краплі і формуванням нової. З розвитком техніки експерименту з'явилися датчики з автоматичним примусовим відтворенням ртутних крапель заданої величини.

Потенціал стаціонарного електрода можна розгортати спочатку в одному напрямі, а потім у протилежному. Тоді залежність потенціалу електрода від часу має трикутну форму, а на вольтамперограмі є катодний і анодний піки (рис. 4.27). Вольт-амперометрію з трикутною розгорткою

поляризуючої напруги на стаціонарному електроді називають *циклічною вольтамперометрією*. Цей метод надає змоги вивчати механізми електродних реакцій.



а – у часі; б – вольтамперна крива

Рисунок 4.27 – Зміна потенціалу у циклічній полярографії

Оборотність електродних процесів. Досі ми розглядали лише оборотні електродні процеси, хоча у багатьох випадках процеси можуть бути необоротними чи квазіоборотними (рис. 4.28). Для оборотних електродних процесів перенесення електрона між деполяризатором і електродом є швидким. Для необоротних процесів електрохімічна стадія перенесення електрона сповільнена. Необоротність може бути зумовлена також кінетичними обмеженнями за рахунок повільної попередньої хімічної реакції. Для діагностування оборотності електродного процесу у циклічній вольтамперметрії використовують такі критерії:

– різниця потенціалів катодного й анодного піків

$$\Delta E_{pka} = E_{pk} - E_{pa} = \frac{0,058}{n} \text{ і не залежить від } \nu \text{ і } C;$$

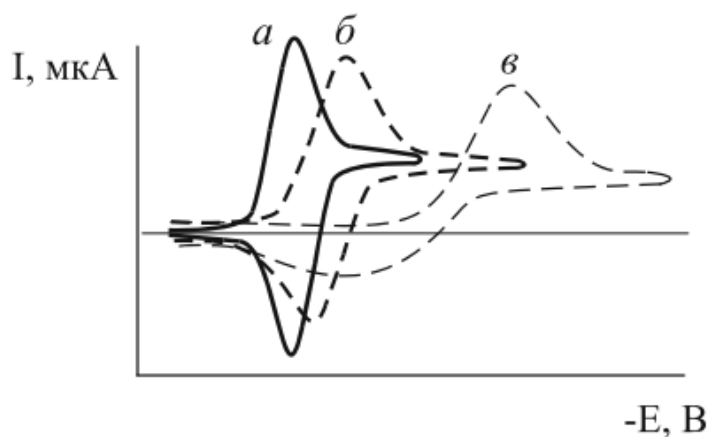
– співвідношення струмів катодного й анодного піків

$$\frac{I_{pk}}{I_{pa}} = 1 \text{ і не залежить від } \nu;$$

– функція струму

$$\Phi_0 = \frac{I_{pk}}{\frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD^{1/2} C_0 \nu^{1/2}} = 0,446.$$

Невиконання одного з цих критеріїв свідчить про необоротність електродного процесу.



a – оборотного; б – квазіоборотного; в – необоротного
 Рисунок 4.28 – Циклічні вольтамперограми електродних процесів

Рівняння Рендлса – Шевчика для необоротних процесів таке:

$$i_p = 10^5 \cdot 2,69 \text{ An}(\alpha n_\alpha)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} C.$$

Тут α – коефіцієнт перенесення заряду у катодному процесі, який визначає співвідношення струмів катодного й анодного піків. Якщо полярограма симетрична (процес оборотний), то $\alpha = 0,5$, при $\alpha > 0,5$ катодний пік більший від анодного, а при $\alpha < 0,5$ анодний пік більший від катодного. Коефіцієнт α можна розрахувати експериментально, використовуючи співвідношення Гохштейна:

$$\alpha = \frac{1}{6,86n} \left(\frac{I_{pk}}{I_{d(0,20)}} \right)^2; \alpha = \frac{1}{10,1n} \left(\frac{I_{pk}}{I_{d(0,30)}} \right)^2; \alpha = \frac{0,048}{n(E_{pk} - E_{p/2})},$$

де $I_{d(0,20)}$, $I_{d(0,30)}$ – струм катодної спадаючої гілки полярограми при потенціалі на 0,20 і 0,30 В віддаленому від E_p ; $E_{p/2}$ – потенціал півпіка.

Природа вимірюваних струмів і діагностичні критерії. Електрохімічний процес складається з кількох стадій: дифузія речовини-деполяризатора до поверхні електрода, перенесення електронів, тобто саме електродний процес відновлення чи окиснення, дифузія продуктів електродної реакції від електрода у розчин. Крім цих головних стадій, в електрохімічний процес можуть входити стадії адсорбції деполяризатора чи продукту електродної реакції на поверхні електрода, а також хімічні реакції, які відбуваються в приелектродному шарі. Кожна з цих стадій може бути найповільнішою, тоді вона визначатиме швидкість електрохімічного процесу в цілому. Це може негативно впливати на фарадеївський струм. Коли розробляють нову вольтамперометричну методику, то треба визначити природу струму. Коли найповільнішою стадією є дифузія деполяризатора до поверхні електрода, то струм, який виникає внаслідок відновлення

(окиснення), називають *дифузійним*. Саме електродні процеси з дифузійними струмами переважно використовують в аналізі.

Якщо швидкість електрохімічного процесу обмежена швидкістю хімічної реакції, яка відбувається у приелектродному шарі, то струм називають *кінетичним*. Такими можуть бути реакції протолізу, протонізації, димеризації тощо. Хімічні реакції можуть відбуватися до і після перенесення електронів. Зі зменшенням швидкості хімічної реакції струм з дифузійного стає частково кінетичним, а потім повністю кінетичним. У випадку електрохімічних реакцій з попередньою хімічною реакцією кінетичний струм менший, ніж i_{gr} , розраховане за рівнянням Ільковича. На кінетичний струм впливають всі фактори, які можуть впливати на швидкість хімічної реакції: температура, рН, іонна сила розчину тощо. Наприклад, зі збільшенням температури кінетичний струм зростає. Енергія активації дифузійного становить 7...11 кДж/моль. Більші значення енергії активації свідчать про кінетичні обмеження струмів, а менші – про адсорбційні.

Якщо хімічна реакція передуює електродній і струм повністю кінетичний, то його величина не залежить від висоти ртутного стовпа H , тоді як дифузійний струм залежить від $\sqrt{H}$. Отож, досліджуючи залежність I від H , можна відрізнити ці два типи струмів.

В умовах хроновольтамперометрії згідно з рівнянням Рендлса – Шевича дифузійний струм I_p прямопропорційний $v^{1/2}$. У випадку кінетичних струмів залежність I_p перестає бути прямопропорційною $v^{1/2}$, а значення $I_p/v^{1/2}$ зменшуються зі збільшенням швидкості розгортки.

Якщо хімічна реакція відбувається після реакції перенесення електронів, то в умовах класичної полярографії граничний струм не залежить від швидкості хімічної реакції (не відрізняється від дифузійного). Проте в умовах циклічної вольтамперометрії катодний і анодний піки відрізняються між собою за висотою.

Треба зазначити, що для кінетичних струмів граничний струм також може бути лінійною функцією концентрації деполаризатора і його можна використовувати в аналізі. Проте лінійність графіка I від C треба перевіряти для визначених умов експерименту.

Особливу групу становлять *каталітичні* процеси. Каталітичний струм перевищує значення i_{gr} для дифузійного електродного процесу, не ускладненого хімічними реакціями. Прикладом каталітичного струму може бути електровідновлення Fe^{3+} у присутності пероксиду гідрогену у кислому середовищі. При введенні у розчин H_2O_2 струм зростає, оскільки частина утворених іонів Fe^{2+} окиснюється до Fe^{3+} . Такий процес можна зобразити схемою



де **K** – каталізатор.

Каталітичний струм, так само як і кінетичний, не залежить від висоти ртутного стовпа. В умовах хронольтамперометрії каталітичні струми діагностують за такими критеріями:

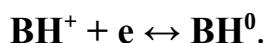
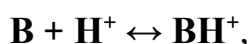
- зміщення потенціалу у позитивніший бік зі збільшенням швидкості потенціалу ($\sim 60/n$ мВ при 10-кратному збільшенні v);

- незалежність сили струму піка від швидкості розгортки потенціалу v .

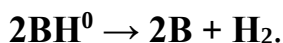
Ці критерії придатні і до *каталітичних струмів виділення водню*. Велика перенапряга виділення водню на р.к.е. понижується при введенні деяких речовин. У результаті необоротні хвилі відновлення гідрогену зміщуються в бік позитивніших потенціалів. За величиною каталітичні струми значно більші від дифузійних струмів. Речовини, які понижують перенапрягу виділення водню, поділяють на дві групи:

- деполаризатори, які після розряду на електроді утворюють на його поверхні каталітично активні продукти (активні центри). До них належать іони металів групи платини та їхні комплексні сполуки. Оскільки перенапряга виділення водню на цих металах менша, ніж на ртуті, то розряд іонів гідрогену в місцях згромадження атомів цих металів на поверхні електрода проходить легше, ніж на чистій поверхні ртуті;

- сполуки з протонодонорними функціональними групами. До цієї групи каталізаторів належать деякі органічні сполуки (наприклад, піридин, білки) і координаційні сполуки перехідних металів, зокрема Ni і Co. Механізм каталітичного виділення водню для органічних сполук можна зобразити такою схемою:



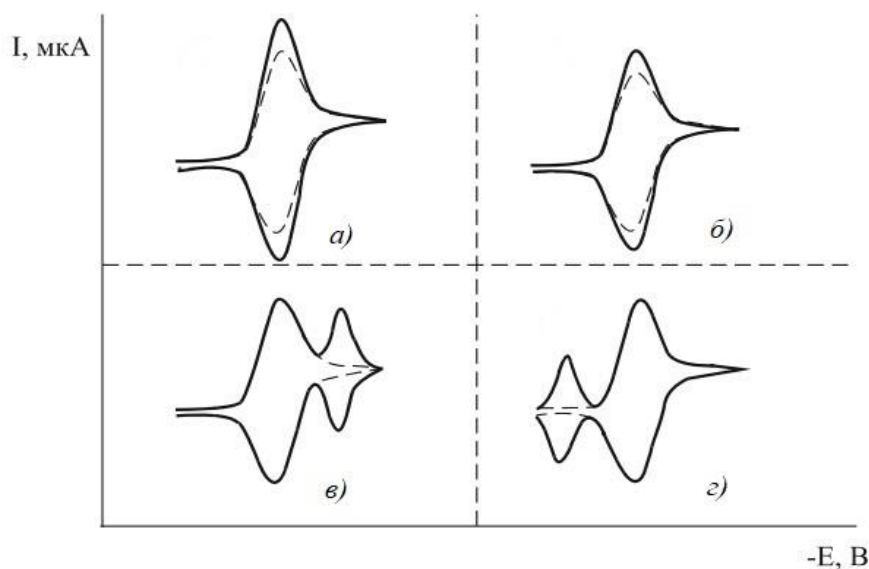
Бімолекулярна взаємодія призводить до регенерації непротонованої форми B і виділення H_2



Форма B протонується знову і цикл повторюється. Це призводить до збільшення граничного струму на кілька порядків порівняно з дифузійним струмом речовини B, тому його використовують в аналізуванні для визначення ультрамалих концентрацій (1×10^{-8} М).

Максимуми каталітичних струмів у деяких випадках не залежать від висоти ртутного стовпа, а в інших – зростають із його зменшенням. Зі збільшенням концентрації каталізатора висота каталітичної хвилі набуває граничного значення. Максимум каталітичного струму зростає зі збільшенням буферної ємності, сягаючи межі при достатній концентрації буферного розчину. Каталітичний струм залежить від рН і проходить через максимум, положення якого збігається зі значенням рК органічної сполуки.

Дифузійні та кінетичні електродні процеси характеризуються однорідним розподілом деполаризатора в об'ємі розчину і в приелектродному шарі. Проте існують речовини, здатні специфічно адсорбуватись на поверхні електрода. Адсорбуватись можуть деполаризатор та продукти його окислення чи відновлення. Адсорбуватись можуть й інші речовини, які є в розчині. Сильна адсорбція деполаризатора чи продукту електрохімічної реакції на поверхні електрода здебільшого є причиною виникнення додаткових хвиль на полярограмах (чи піків в умовах хроновольтамперометрії) – після- або передхвиль (рис. 4.29). Деколи простежується лише одна хвиля, але вона відрізняється за формою від звичайних полярограм наявністю максимумів замість плато граничного струму.



а – слабка адсорбція деполаризатора; б – слабка адсорбція продукту електродного перетворення; в – сильна адсорбція деполаризатора; г – сильна адсорбція продукту електродного перетворення

Рисунок 4.29 – Циклічні вольтамперограми процесів, ускладнених адсорбційними явищами

Із підвищенням температури висоти адсорбційних хвиль зменшуються, енергія активації адсорбційного струму менша від 7 кДж/моль. Залежність граничного адсорбційного струму від концентрації деполаризатора у широких межах концентрацій має вигляд кривої Ленгмюра. Тому одним з діагностичних критеріїв адсорбційних хвиль є незалежність i_{rp} від концентрації при великих концентраціях деполаризатора. Проте у розведених розчинах граничний адсорбційний струм також може бути лінійною функцією концентрації деполаризатора і його можна використовувати в аналізованні. Завдяки адсорбції деяких органічних речовин і комплексних сполук їх можна визначати методом інверсійної вольтамперометрії з адсорбційним нагромадженням на стаціонарному електроді.

Інверсійна вольтамперометрія. Радикальним способом підвищення чутливості визначення елементів є концентрування визначуваної речовини. Суть методу *інверсійної вольтамперометрії* (ІВА) полягає в електрохімічному концентруванні визначуваної речовини на поверхні стаціонарного електрода з наступним вольтамперометричним аналізуванням концентрату. Оскільки вміст визначуваної речовини в концентраті на декілька порядків перевищує її вміст у розчині, то величина аналітичного сигналу різко зростає.

Стаціонарним електродом може бути висяча ртутна крапля або будь-який твердий електрод. У цьому випадку вся вольтамперна залежність реєструється на тій самій поверхні, тобто поверхня електрода не оновлюється у процесі аналізування.

Найширше в ІВА використовують стаціонарні ртутні електроди, особливо для визначення металів, здатних утворювати амальгаму. З цією ж метою застосовують плівкові ртутно-графітові електроди. Електроди зі шляхетних металів (Pt, Au, Ag, Ir, Rh, Pd) використовують рідко, оскільки на них мала перенапряга виділення водню. Ще одне обмеження їхнього використання полягає в утворенні оксидних плівок на поверхні. Тому підготування поверхні електродів для ІВА має особливе значення. Для цього використовують два способи механічної обробки електродів – оновлення зрізанням тонкого шару електрода та полірування абразивним матеріалом. Деколи використовують термічну регенерацію при температурі 600...1100 °С. Останнім часом активно використовують електрохімічні способи регенерації електродної поверхні, які полягають у багатократній поляризації електродів циклічними імпульсами спеціальної форми. Проте проблема регенерації твердих стаціонарних електродів ще не вичерпана.

Для концентрування визначуваних речовин на індикаторному електроді використовують електрохімічні та хімічні реакції, для яких можна визначити три групи.

Електрохімічне концентрування визначуваного елементу на поверхні ртутного або твердого електрода. Вміст визначуваної речовини знаходять за величиною анодного струму розчинення металу, який виділився на електроді у процесі електролізу досліджуваного розчину.

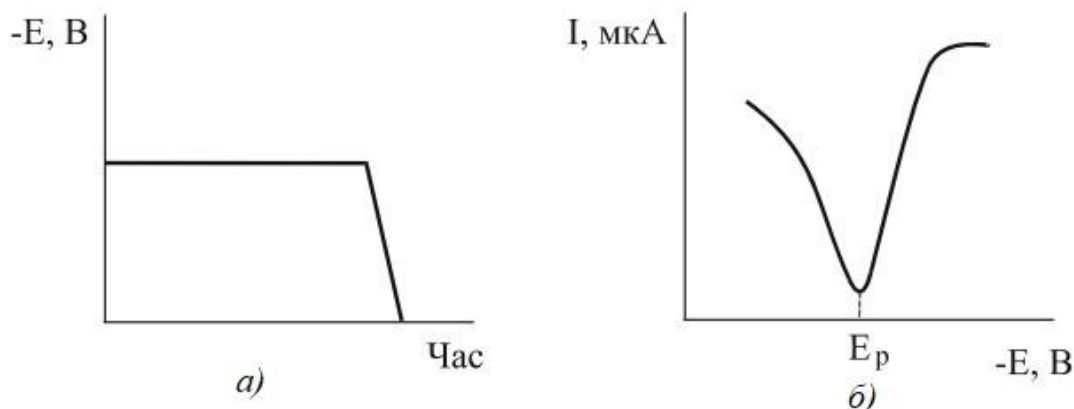
1. Утворення малорозчинних хімічних сполук на поверхні електрода. Утворені сполуки електрохімічно окиснюють або відновлюють і вимірюють струм.

2. До третьої групи належать методи, які ґрунтуються на адсорбційному концентруванні поверхнево-активних речовин на поверхні електрода. Потім адсорбційну плівку окиснюють або відновлюють і реєструють вольтамперограму. Адсорбційні процеси використовують для неорганічних і для органічних речовин.

Розглянемо детальніше кожну з цих груп.

Електрохімічне концентрування визначуваного елемента у вигляді металу на поверхні електрода найпоширеніше і найбільше вивчено. Концентрат, який виділився на електроді, електрохімічно окиснюють

і вимірюють анодний струм. Вольтамперограма має вигляд піка, розміщення якого на осі потенціалів характеризує природу визначуваного компонента, а висота пропорційна концентрації іонів металу у розчині за сталих умов електронагромадження (рис. 4.30).



а – у часі; б – вольтамперна крива

Рисунок 4.30 – Зміна потенціалу в інверсійній вольтамперометрії

Попереднє концентрування металу за схемою $M^{z+} + ze \rightarrow M^0$ зазвичай проводять при потенціалі граничного струму досліджуваного іона (на 300...400 мВ негативніше від потенціалу півхвилі). Якщо утворення концентрату на твердих електродах реалізується практично для всіх металів, то можливості ртутного електрода обмежені. Його не можна використовувати для визначення металів, потенціали анодного окиснення яких додатніші, ніж для ртуті (Ag, Au, Pd і ін). Майже неможливе визначення Fe, Ni, Co, що пов'язане з їхньою малою розчинністю у ртуті. Лужні та лужноземельні метали мають такі від'ємні потенціали відновлення, що їх концентрування з водних розчинів практично неможливе. Головно ці метали визначають в органічних середовищах на фоні четвертинних амонійних солей. Ці визначення не відзначаються селективністю, оскільки потенціали окиснення лужних і лужноземельних металів близькі.

Найліпше на ртутному стаціонарному електроді визначаються метали, які утворюють амальгами. До них належать Ga, In, Tl, Zn, Cd, Pb, Bi, Cu, Ge, Sn, Se, Te, Sb. Загальних закономірностей між розчинністю металів у ртуті і їхніми фізико-хімічними характеристиками немає, хоча у багатьох випадках виявлена взаємодія між ртуттю і розчиненим у ній металом з утворенням інтерметалічних сполук змінного складу. У таблиці 4.13 подано головні характеристики інверсійно вольтамперометричного визначення деяких металів на ртутному електроді.

Таблиця 4.13 – Вольтамперометричні характеристики амальгам деяких металів в 0,1 моль/л розчинах індиферентних електролітів ($V = 5$ мл; $t = 3$ хв; $v = 400$ мВ / с; $C = 3 \times 10^{-8}$ г / мл)

Іон	NaCl		HCl		KOH		NH ₄ F	
	Е _р , В	i _р ·10 ⁸ , А	Е _р , В	i _р ·10 ⁸ , А	Е _р , В	i _р ·10 ⁸ , А	Е _р , В	i _р ·10 ⁸ , А
Cu ²⁺	–0,12	3,5	–0,16	5,0	–0,05	15,0	–0,07	6,0
Cd ²⁺	–0,61	7,0	–0,64	8,5	–0,63	7,5	–0,62	8,0
In ³⁺	–0,46	5,6	–0,59	0,1	–0,66	8,0	–0,60	13,0
Pb ²⁺	–0,41	6,5	–0,44	10,0	–0,49	7,7	–0,43	9,0
Tl ⁺	–0,50	20,0	–0,54	13,5	–0,51	13,0	–0,51	24,0
Zn ²⁺	–0,97	8,0	–0,91	7,5	–1,07	26,0	–1,02	13,0

У разі реєстрації аналітичного сигналу (при розчиненні металу із амальгами) використовують будь-який метод вольтамперометрії.

Якщо метал не утворює амальгаму або його розчинність у ртуті дуже мала, то для нагромадження використовують тверді електроди. При електрохімічному розчиненні осадів на твердих електродах часто виникає два, а інколи й три піки анодного окиснення осажденої речовини. Поряд з головним піком реєструють ще додаткові при додатніших потенціалах. Це пов'язано з різним енергетичним станом атомів металу на поверхні електрода: перший моношар пов'язаний з поверхнею електрода сильніше, ніж наступні.

Елементи підгрупи платини, крім паладію, не вдалось виділити в металічному стані навіть на твердих електродах.

У таблиці 4.14 наведено головні характеристики інверсійно вольтамперометричного визначення деяких металів на ртутному електроді.

Таблиця 4.14 – Характеристики процесів відновлення-окиснення деяких металів на графітових електродах ($t = 2$ хв; $v = 1$ В / хв; $C = 3 \cdot 10^{-8}$ моль / л)

Іон	Фоновий електроліт	Е _{1/2} , В	Е _е , В	Е _р , В
Ag ⁺	KNO ₃ , 1 моль/л	+0,05	–0,4	+0,10
	KSCN, 1 моль/л	–0,30	–0,6	–0,15
	H ₂ SO ₄ , 0,2 моль/л	+0,02	–0,6	+0,15
Au ³⁺	HCl, 1 моль/л	+0,50	–0,2	+0,50
	HNO ₃ , 1 моль/л	+0,75	–0,2	+0,80
	KSCN, 1 моль/л (рН 8)	+0,40	–0,6	+0,40
Hg ²⁺	KNO ₃ , 0,1 моль/л	–0,10	–0,4	+0,10
	KSCN, 1 моль/л	–0,25	–0,6	–0,12
	H ₂ SO ₄ , 1 моль/л	–	–0,6	+0,40
Pd ²⁺	HClO ₄ , 1 моль/л	–	–0,4	+0,35
	HCl + KCl, 1 моль/л	–	–0,6	+0,40
	HCl, 1 моль/л	–	–0,6	+0,37
Te ⁴⁺	KBr, 1 моль/л (рН 2)	–	–0,6	+0,25
	Натрій тартрат, 0,05 моль/л (рН 2)	–	–1,6	–0,60

Окрему групу становлять ІВА-методи, в основу яких покладено утворення малорозчинних сполук на поверхні робочого електрода одним або кількома компонентами досліджуваного розчину. Осади можуть утворюватися при взаємодії визначуваних компонентів з матеріалом електрода. Наприклад, при анодній поляризації ртутного або срібного електрода відбувається електрохімічне розчинення матеріалу електрода з утворенням іонів Hg^{2+} чи Ag^+ , які реагують з компонентами розчину з утворенням малорозчинних осадів на електроді. При зворотній поляризації електрода осади розчиняються і виникає катодний струм. Цей метод використовують здебільшого для визначення аніонів: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- , MoO_4^{2-} , WO^- .

Важкорозчинні сполуки можуть утворюватись унаслідок електрохімічної реакції визначуваних іонів, яка призводить до зміни їхнього ступеня окиснення. У таблиці 4.15 подано оптимальні умови концентрування окремих елементів у вигляді малорозчинних сполук (оксидів, гідроксидів, солей). Далі ці сполуки електрохімічно відновлюють або окиснюють і вимірюють струм. Так можна визначити Cu , Hg , Tl , Fe , Ni , Co , Mn , V , Mo , W .

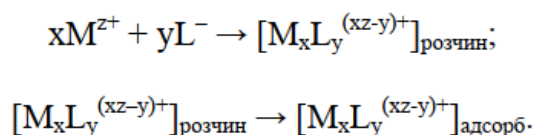
Проте сьогодні ця група ІВА методів має обмежене застосування, оскільки є методи з ліпшими метрологічними характеристиками.

Таблиця 4.15 – Характеристики електродних процесів при утворенні малорозчинних сполук

Елемент	Електродна реакція	Електроліт	$E_{1/2}$, В	E_c , В	E_p , В
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	0,4 моль/л NH_4Cl + 0,1 моль/л NH_4OH	-0,45	-0,7	+0,6
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{JO}_3^- \rightarrow \text{Mn}(\text{JO}_3)_4\downarrow + 2e^-$	0,02 – 0,2 моль/л HNO_3 + 0,003 моль/л KJO_3	+1,3	+1,4	+1,1
Mo	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MoO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,05 моль/л ЕДТА	–	-1,4	-0,15
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Буферний розчин (pH 1–13)	-1,4... -0,5	-1,6... 0,7	-0,8... 0,0
Re	$\text{ReO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{ReO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	4 – 5 моль/л H_3PO_4	-0,8	0,9	-0,25
Tl	$\text{Tl}^+ + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3\downarrow + 2e^-$	0,35 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NH_4OH (pH 7)	+1,0	+1,2	+0,3

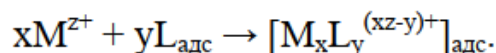
Адсорбційне концентрування у методі ІВА пов'язане з використанням поверхнево-активних речовин, які вводять у досліджуваний розчин. Суттєвим є те, щоб потенціали електроперетворення органічного реагенту і його сполуки з металом відрізнялись на максимально можливу величину. Нижня межа визначення – $10^{-7} \dots 10^{-8}$ моль/л.

Схематично процес адсорбційного концентрування можна зобразити схемою



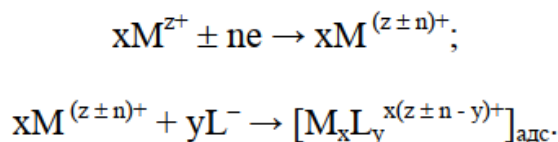
Переважно використовують розчини, в яких $C_L \gg C_{Me}$.

Можливий і другий механізм адсорбційного концентрування. У цьому випадку адсорбується ліганд $L_{\text{розч}} \rightarrow L_{\text{адс}}$, який реагує з іонами Me^{z+} на електроді:



Надалі реєструють струми окиснення (відновлення) адсорбованих компонентів.

Якщо електрохімічно активний комплекс з органічним реагентом утворює не визначуваний іон металу, а продукт його електрохімічного перетворення, то процес адсорбційного концентрування описується схемою



У таблиці 4.16 подано умови визначення деяких металів методом ІВА після адсорбційного концентрування.

Таблиця 4.16 – Умови ІВА визначення деяких металів після адсорбційного концентрування у вигляді комплексів з органічними реагентами

Іон	Реагент	Склад електроліту	Електрод	Е _с , В	Е _р , В
1	2	3	4	5	6
Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,7)	CPE	-0,6	-0,95... -1,03
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Солохромфіолетовий RS	Аміачний буфер (pH 9,5)	CPE	-0,8	-1,05... -1,08
Al ³⁺	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,5)	CPE	-0,45	-0,61
Ga ³⁺	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,5)	CPE	-0,4	-0,56
In ³⁺	8-оксихінолін	Ацетатний буфер (pH 4,0)	CPE	0,5	-0,62
Mo ⁶⁺	Капролактам	1 М HCl + 0,03 М KSCN	ГЕ	-0,2	+1,10
	Антипірин	0,5 М HCl + 0,03 М KSCN	ГЕ	-0,3	+1,10
Ni ²⁺	Диметилгліоксим	0,2 М NH ₄ Cl + 0,1 М триетиламін	PGE	-0,75	-1,04

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5	6
Pd^{2+}	Диметилглюксим	Ацетатний буфер (pH 5,15)	CPE	-0,2	-0,74
Sm^{3+} Sn^{4+}	Купферон	0,05 М NH_4Cl	CPE	-0,3	-1,21
	Трополон	Ацетатний буфер (pH 4,0)	CPE	-0,4	-0,65
	Цистеїн	0,4 М NaNO_3	CPE	-0,5	-1,10
Th^{4+}	Теноілтрифторацетон	Ацетатний буфер (pH 5,2)	CPE	-0,1	-0,62
UO_2^{2+}	ПАР	Боратний буфер (pH 8,8 – 9,8)	CPE	-0,4	-0,65
Zr^{4+}	Солохромфіолетовий RS	Ацетатний буфер (pH 4,6)	CPE	-0,3	-0,48

Методом ІВА з адсорбційним концентруванням можна визначати й органічні сполуки (табл. 4.17).

Таблиця 4.17 – Приклади ІВА визначення органічних речовин з адсорбційним концентруванням

Речовина	Склад електроліту	Електрод	E_e , В	E_p , В
Атропін	0,05 моль/л КОН	CPE	-0,7	-1,35
Допамін	0,1 моль/л HCl	Pt	-0,2	-0,45
Кодеїн	1 моль/л NaOH	CPE	-0,7	-1,12
Кокаїн	0,05 моль/л NaOH	CPE	-0,7	-1,20
Мітоміцин	Суміш H_3BO_3 + NaOH (pH 10)	CPE	-0,2	-0,18
Окситетрациклін	0,5 моль/л NaClO_4 (pH 2)	CPE	-0,5	-1,06
Парацетамол	Ацетатний буфер (pH 4,7)	СВ	-0,1	-0,55
Стрептоміцин	0,01 моль/л NaOH	CPE	-1,2	-1,58
Цистеїн	Буфер Бріттона–Робінсона (pH 8,0)	РПЕ	-0,05	-0,35
Еритроміцин	Фосфатний буфер (pH 7,4)	CPE	-1,0	-1,25

Особливо цікавими є способи адсорбційного концентрування на електродах з модифікованою поверхнею. Електродам надають специфічних властивостей, наносячи на їхні поверхні полімерні плівки, пришиваючи функціональні групи або ферменти тощо. Це підвищує селективність ІВА визначень. Модифікування електродної поверхні забезпечує вибіркове визначення сполук з близькими окиснювально-відновними властивостями, сполук електрохімічно інертних на звичайних електродах, у випадках, коли пряме детектування вимагає високих потенціалів.

Метод ІВА використовують і для аналізування твердих речовин. Метод почав швидко розвиватись після створення вугільного пастового електрода. Тверді речовини вводять у пасту електрода, це надає змоги реєструвати аналітичний сигнал, пов'язаний з електрохімічним перетворенням визначуваних компонентів. Такий електрод називається вугільно пастовим

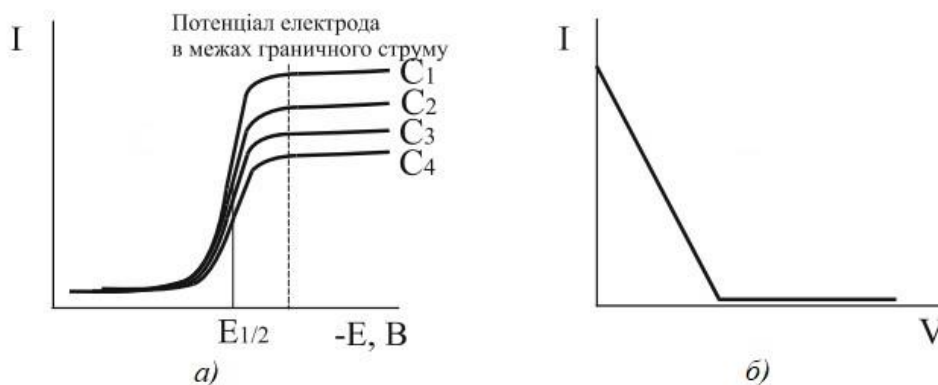
електроактивним електродом (ВПЕЕ). Паста відіграє роль провідного середовища, в якому рівномірно розподілені частинки досліджуваної твердої речовини. Електрохімічний процес локалізується на межі поділу електрод-розчин. Поверхня ВПЕЕ гідрофобна, оскільки паста містить органічні речовини, що не змішуються з водою. Проникнення електроліту в об'єм електрода не відбувається і після збіднення поверхневого шару електрохімічна реакція припиняється.

Вольтамперні криві, зняті на таких електродах, мають звичайну форму, типову для вольтамперограм на стаціонарних електродах. Потенціал піка вольтамперограми визначається не лише природою визначуваної речовини, а й умовами експерименту (швидкістю зміни напруги поляризації, концентрацією речовини у пасті, її складом тощо). Тому стандартизація умов поміру має особливе значення. Використовують ВПЕЕ для вивчення сульфідних матеріалів, оксидів, солей металів у різних ступенях окислення, фазового складу твердих речовин, металовмісних композицій тощо.

4.3.7 Амперометричне титрування

Амперометричне титрування – це різновид одного з електрохімічних методів об'ємного аналізування. У цьому методі визначають момент еквівалентної взаємодії, вимірюючи величину граничного дифузійного струму в процесі титрування. До індикаторного електрода прикладають постійне значення потенціалу стосовно електрода порівняння.

Амперометричне титрування може ґрунтуватись на будь-якій стехіометричній хімічній реакції. На цій підставі розрізняють методи за реакцією осадження, комплексоутворення, окисно-відновне і кислотно-основне амперометричного титрування. Зв'язок між амперометричним титруванням і вольтамперометрією наочно видно на рисунку 4.31.



a – $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$; б – крива амперометричного титрування

Рисунок 4.31– Зміна вольтамперних кривих зі зменшенням концентрації електроактивної речовини

Якщо потенціал вибрано правильно, то прямолінійна залежність $I \dots C$ зберігається в широкому інтервалі концентрацій.

– при потенціалі катода 0,8 В до точки еквівалентності через комірку протікає струм, спричинений відновленням іонів Pb^{2+} . При додаванні титранту їхня концентрація зменшується, тому зменшується струм. Після точки еквівалентності у розчині з'являються хромат-іони, які відновлюються до Cr(III), унаслідок чого струм зростає (рис. 4.32, а). Різний нахил прямолінійних ділянок зумовлений різним значенням коефіцієнтів дифузії реагуючих речовин;

Figure 1.1 consists of two graphs, (a) and (b), showing the dependence of current I (in μA) on voltage V (in mV).

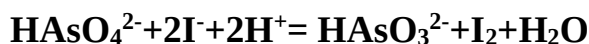
Graph (a) shows a V-shaped curve. The current I is zero for $V < \text{т.е.}$ (threshold voltage). At $V = \text{т.е.}$, the current starts to increase linearly. The minimum current is marked as $I_{\text{св}}$ on the y-axis.

Graph (b) shows a curve that is zero for $V < \text{т.е.}$ and then increases linearly for $V > \text{т.е.}$. The current I is zero for $V < \text{т.е.}$ and then increases linearly for $V > \text{т.е.}$.

Рисунок 4.32 – Криві амперометричного титрування іонів Pb^{2+} хромат-іонами при потенціалах індикаторного електрода

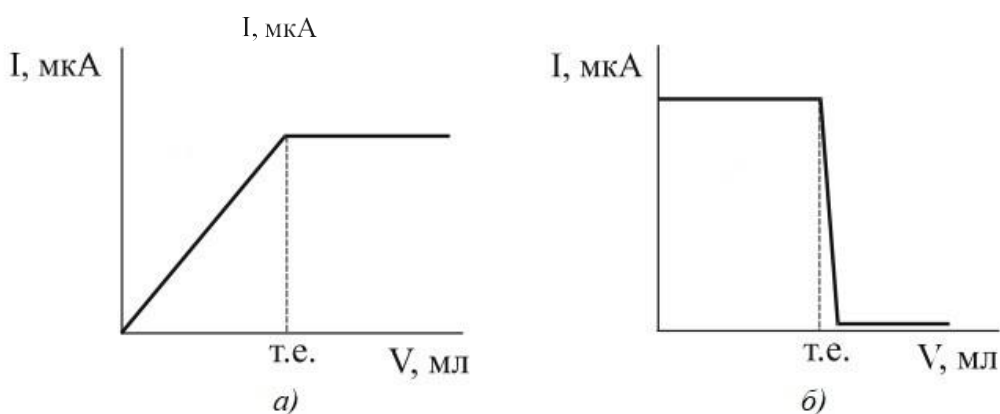
Якщо речовина, яку визначають, неелектроактивна в доступній області потенціалів, то використовують електрохімічно активний титрант. До того часу, доки титрант витрачається на реакцію з визначуваною речовиною, через комірку протікає лише залишковий струм. Після точки еквівалентності при надлишку титранту струм зростає. Нариклад, титрування іонів Mg^{2+} розчином 8-оксихіноліну, який відновлюється на р.к.е. при потенціалі -1,6 В стосовно н.к.е. Крива амперометричного титрування виглядає так само, як на рисунку 4.32, б.

Прикладом титрування, коли реєструють струм відновлення продукту реакції, є титрування As(V) розчином KI :



Унаслідок відновлення вільного йоду струм зростає до точки еквівалентності, а далі залишається постійним (рис. 4.33, а).

У випадку, коли ні визначувана речовина, ні титрант, ні продукт реакції не є електродно активними для визначення кінцевої точки титрування, то використовують амперометричні індикатори. Це речовини, які відновлюються (окиснюються) на електроді і взаємодіють із титрантом слабше, ніж визначувана речовина. Концентрація індикатора зміниться тільки тоді, коли вся визначувана речовина буде відтитрована. Нариклад, визначення іонів Ca^{2+} титруванням комплексом III, з індикатором іонами Zn^{2+} . Іони Ca^{2+} і ЕДТА не відновлюються на р.к.е. У процесі титрування зв'язуються спочатку іони Ca^{2+} , тому струм, спричинений відновленням іонів Zn^{2+} , залишається постійним до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності титрант реагує з іонами Zn^{2+} і струм зменшується (рис. 4.33, б).



а – у випадку електроактивного продукту хімічної реакції;

б – використання амперометричного титранту

Рисунок 4.33 – Криві амперометричного титрування

На практиці на кривих титрування простежуються не такі гострі злами, як на теоретичних кривих. Можливі випадки, коли на кривих титрування взагалі немає прямолінійної ділянки. Це зумовлено великим розведенням у процесі титрування. У такому випадку виміряне значення сили

струму треба відкоректувати за формулою

$$I^* = I \frac{V_t + V_n}{V_n},$$

де I^* – виправлений струм;

I – виміряний струм;

V_n – об'єм проби;

V_t – об'єм доданого титранту.

Для зменшення впливу розведення розчинів треба використовувати у 10...20 разів концентрованіші розчини титрантів, ніж розчини визначуваних речовин.

До переваг амперометричного титрування належать: можливість титрування мутних і забарвлених розчинів, висока чутливість визначення ($10^{-6}M$), можливість визначення кількох речовин із однієї проби (наприклад, іони Ba^{2+} і Pb^{2+} титруванням $K_2Cr_2O_7$).

Амперометричне титрування з двома поляризованими електродами. У цьому методі амперометричного титрування використовують два індикаторні поляризовані електроди, переважно платинові, хоча можуть бути й інші інертні електроди. До електродів прикладають невелику напругу (10...500 мВ) і реєструють силу струму в процесі титрування. У цьому методі має значення лише різниця потенціалів між двома електродами. Потенціали кожного окремого з електродів залишаються невідомими внаслідок відсутності електрода порівняння.

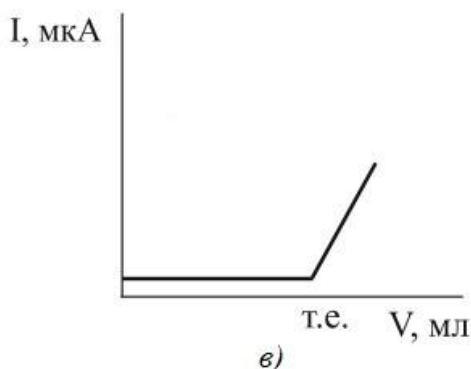
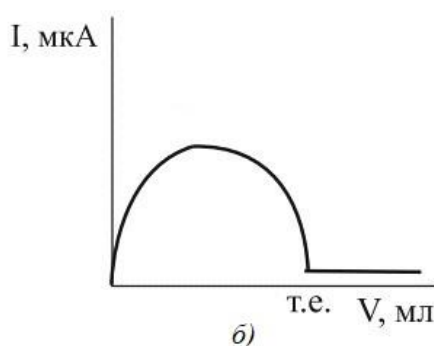
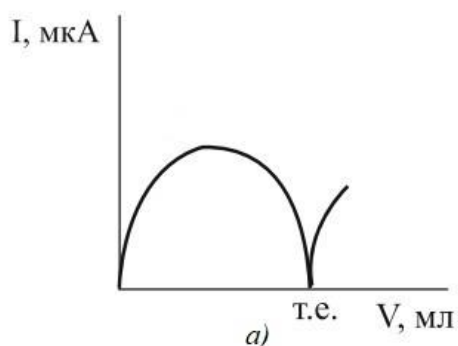
До початку титрування струм через комірку не протікає, оскільки при такій малій різниці потенціалів за відсутності редокс-пари електродні процеси не відбуваються. Після введення титранту виникає окисно-відновна пара, утворена визначуваною речовиною, а після точки еквівалентності виникне нова електродна пара, утворена титрантом. Присутність окисно-відновних пар спричиняє виникнення струму. Форма кривих титрування з двома поляризованими електродами залежить від оборотності утворюваних окисно-відновних пар.

Розглянемо титрування оборотної редокс-системи визначуваної речовини оборотною парою титранту, наприклад, титрування Fe^{2+} іонами Ce^{4+} : $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$. Додавання до проби перших крапель титранту спричинить виникнення окисно-відновної пари Fe^{3+} / Fe^{2+} . Оскільки ця пара повністю оборотна, то відновлення Fe^{3+} на катоді й окиснення Fe^{2+} на аноді відбувається за мінімальної різниці потенціалів. Тому у комірці виникає струм, який зростає до ступеня відтитрованості 50 %, при якому концентрації обидвох компонентів пари Fe^{3+} / Fe^{2+} стануть однаковими. Потім струм зменшується до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності у розчині виникає нова оборотна окисно-відновна пара Ce^{4+} / Ce^{3+} і струм знову зростає (рис. 4.34, а).

При титруванні оборотної окисно-відновної пари необоротною крива амперометричного титрування має вигляд, як на рисунку 4.34, б. Після точки еквівалентності внаслідок необоротності пари, утвореної титрантом, електроди поляризуються і струм не протікає. Таку криву можна отримати, титруючи іони Fe^{2+} калію перманганатом або йод розчином тіосульфату.

Якщо титрується електрохімічно необоротна система, а титрант утворює оборотну окисно-відновну пару, то до точки еквівалентності струму не буде, а після точки еквівалентності він різко зросте (рис. 4.34, в). Так виглядатимуть криві титрування As(III) розчином броду, тіосульфату розчином йоду, калію перманганату сіллю Мора.

Оскільки у титруванні з двома поляризованими електродами не використовується електрод порівняння, то метод виявляється особливо зручним у неводних розчинах. Практично важливим прикладом такого титрування є визначення води за Фішером. Метод ґрунтується на окисненні SO_2 у метанольному розчині, яке відбувається лише у присутності води: $\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$. Крива титрування має вигляд, як на рисунку 4.34, в, оскільки після відтитровування всієї води у системі з'являється оборотна пара $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ і струм у комірці зростає.



а – обидві окисно-відновні пари оборотні; б – оборотна система титрується необоротною; в – необоротна система титрується оборотною

Рисунок 4.34 – Криві амперометричного титрування з двома поляризованими електродами

Метод амперометричного титрування з двома поляризованими електродами простий в апаратурному оформленні, оскільки не використовуються електроди порівняння і немає потреби використовувати солеві містки. Часто відпадає потреба побудови кривої титрування, оскільки точку еквівалентності можна виявити за різким зникненням або виникненням струму.

4.3.8 Вольтамперометрія органічних сполук

Здатність органічних сполук відновлюватися (окислюватися) на електроді при певному потенціалі пов'язують з наявністю в сполуках електрофорних груп. Термін «електрофор» використовують для окреслення функціональної групи, наявність якої визначає здатність молекули до електровідновлення чи електроокиснення. Проте бувають випадки, коли в структурі молекули є електрофорна група, але вона електрохімічно інертна в доступній ділянці потенціалів. Для проходження електрохімічної реакції треба створити певні умови: розчинник, фоновий електроліт, рН середовища, залишкова вода в органічних розчинниках тощо. Природа електрода і стан його поверхні також належать до важливих чинників виявлення електрохімічної активності органічних сполук.

Електродні процеси за участю органічних речовин дуже часто призводять до розриву або утворення нових ковалентних зв'язків. Наприклад, при електровідновленні етилідиду, хлороформу та інших галогеналкілів:



Наявність у молекулі груп, які не вступають в електрохімічну реакцію, але полегшують або утруднюють відновлення чи окиснення електрофорної групи, має суттєвий вплив на електрохімічні властивості органічних сполук.

Перелік деполаризаторів, які містять електрофорні групи, охоплює всі класи органічних сполук: ненасичені вуглеводні, галогенпохідні, нітроген- і сульфурвмісні сполуки, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, ароматичні гетероциклічні, металорганічні сполуки та ін. Електродні процеси відновлення (окиснення) органічних речовин дуже часто ускладнені хімічними стадіями. Хімічні реакції можуть відбуватися до і після перенесення електронів. Тому середовище впливає на електродні перетворення органічних сполук у двох основних аспектах:

- безпосередньо на перенесення електронів;
- на спряжені з електродним процесом хімічні реакції. Найпоширенішою в органічній електрохімії спряженою реакцією є протонізація. Особливість реакції протонізації – вона відбувається в деякому об'ємі реакційного шару поблизу електродної поверхні. Товщина цього шару μ дорівнює відстані, яку може пройти електрохімічно активна (протонізована) частинка AH або BH^+ за час свого існування.

Вплив концентрації іонів гідроксонію виявляється на значеннях I та $E_{1/2}$. Якщо іони гідроксонію беруть участь у потенціалвизначувальній стадії, то зі зростанням pH значення $E_{1/2}$ стає від'ємнішим. Для оборотних процесів залежність $E_{1/2}$ від pH описується рівнянням

$$E_{1/2} = E^0 - m \frac{2,3RT}{nF} \text{pH},$$

де m – кількість протонів, які беруть участь в електрохімічній реакції;
 E^0 – стандартний потенціал редокс-системи при $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$.

У широкому інтервалі рН ця залежність $E_{1/2} - \text{pH}$ має S-подібний вигляд. У кислих розчинах $E_{1/2}$ практично не залежить від рН, оскільки відновленню піддається непротонована форма деполяризатора.

На кінетику електродних реакцій значно впливає будова подвійного електричного шару, яка залежить від природи та концентрації фонового електроліту. Для катіонів і нейтральних частинок збільшення концентрації фонового електроліту зміщує $E_{1/2}$ у від'ємніший бік, а для аніонів, навпаки, – у бік додатніших значень потенціалу.

Механізм електродних реакцій залежить також від природи розчинника. Неводні розчинники у вольтамперометрії органічних сполук використовують не тільки для підвищення розчинності, а й для усунення різних чинників, які ускладнюють електродний процес. Для цього використовують переважно апротонні полярні розчинники: ДМФА, ДМСО, ацетонітрил, ацетон, тетрагідрофуран тощо. У таких середовищах практично повністю пригнічуються реакції протонізації, тому всі хвилі (піки) на вольтамперограмах відповідають перенесенню електронів. У водних розчинах багателектронні процеси (коли n дорівнює 2 чи більше) реєструються здебільшого однією стадією. В апротонних розчинниках такі процеси розділяються на декілька окремих стадій, в яких переноситься по одному електрону. Отож, виникнення кількох «сходинок» на вольтамперних кривих в апротонних середовищах означає, що процес відбувається стадійно і на електроді утворюються проміжні продукти з високою реакційною здатністю. Крім того, у неводних середовищах зменшуються впливи адсорбційних ефектів, які ускладнюють поляризаційні криві.

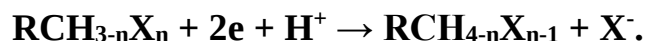
Вольтамперометрія органічних сполук має важливе практичне значення. Наприклад, поліциклічні вуглеводні при невеликих анодних потенціалах здатні окиснюватися на графітовому електроді з утворенням одноелектронної хвилі окиснення. Цей метод з успіхом використовують для визначення бензапірену в об'єктах довкілля.

Феноли та поліфеноли відіграють суттєву роль у біологічних процесах, їх широко застосовують як антиоксиданти. Феноли можна визначити за хвилею окиснення на платиновому електроді, яка відповідає утворенню феноксильних радикалів:



Вольтамперометрію активно використовують для визначення органічних галогенпохідних. Електродний процес відновлення повністю необоротний

і відбувається в одну стадію, яка не залежить від рН розчину. Продуктами відновлення є відповідний вуглеводень і галогенід-іон. Полігалогенпохідні відновлюються ступенево, кожний ступінь відповідає розщепленню одного зв'язку карбон-галоген за участю двох електронів:



Полігалогенпохідні відновлюються легше, ніж монопохідні. Цю особливість використовують для вольтамперометричного визначення пестицидів. Метилхлорид відновлюється при -2,23 В, ДДТ – при -0,80 В, а γ-гексахлор-циклогексан при -1,57 В. Йодопохідні відновлюються легше за бромпохідні, ці легше за хлорпохідні. Аліфатичні галогенпохідні з коротким ланцюгом відновлюються легше, ніж галогенпохідні з довгим ланцюгом або ароматичні похідні.

4.4 Кондуктометричне аналізування

Кондуктометричне аналізування – найпростіший і найменше селективний метод, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Електропровідність – це здатність речовин проводити електричний струм за наявності зовнішнього електричного поля. Одиницею електропровідності є сіменс (См) – це провідність провідника опором 1 Ом.

На практиці використовують питому та еквівалентну електропровідність. **Питома електропровідність** (χ) – це електрична провідність 1 м³ розчину, який перебуває між паралельними електродами площею 1 м² (кожний), відстань між якими 1 м. Вимірюється питома електропровідність у См / м або См / см.

Питома електропровідність розчину залежить від концентрації електроліту, тому використовують **молярну** (λ_m) (еквівалентну) електропровідність (λ). Це провідність розчину, який містить 1 моль (1 моль еквівалента) речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими дорівнює 1 см. Вимірюється молярна електропровідність у См·см²/моль, а еквівалентна – у См·см² / моль екв. Між питомою і молярною (еквівалентною) провідністю існує взаємозв'язок:

$$\lambda = 1000\chi / C,$$

де С – молярна (еквівалентна) концентрація електроліту.

При використанні числових значень λ_m важливо зазначити, молярну концентрацію якої частинки використовували. Наприклад, концентрацію сульфатної кислоти можна виразити через концентрацію іонів гідроксонію

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 / 2[\text{H}_3\text{O}^+]$. Тому у розрахунках використовують переважно еквівалентну електропровідність.

Іони з різними розмірами і зарядами рухаються в електростатичному полі з різними швидкостями. Мольна й еквівалентна електропровідності визначаються величинами *рухливостей* u_+ , u_- іонів електроліту. Добутки Fu_+ і Fu_- називають еквівалентними електропровідностями відповідних іонів λ_+ і λ_- . Їхня сума дорівнює еквівалентній електропровідності розчину електроліту $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$.

В ідеальних розчинах сильних електролітів немає міжіонної взаємодії, а рухливості іонів досягають максимального значення. Зі зменшенням концентрації електроліту питома електропровідність зменшується, а еквівалентна зростає (рис. 4.35), досягаючи при безмежному розведенні граничного значення. Для будь-якого іона величина еквівалентної електропровідності при безмежному розведенні розчину не залежить від умов експерименту і називається *граничною еквівалентною електропровідністю* (λ_0) (табл. 4.18). Іони гідроксиду і протони мають високу рухливість. Це пов'язано з так званим естафетним механізмом перенесення заряду між H_3O^+ і H_2O , який полягає у серії послідовних актів розриву й утворення водневих зв'язків. Аналогічно пояснюється рух іонів гідроксиду, пов'язаний з утворенням «протонних дірок».

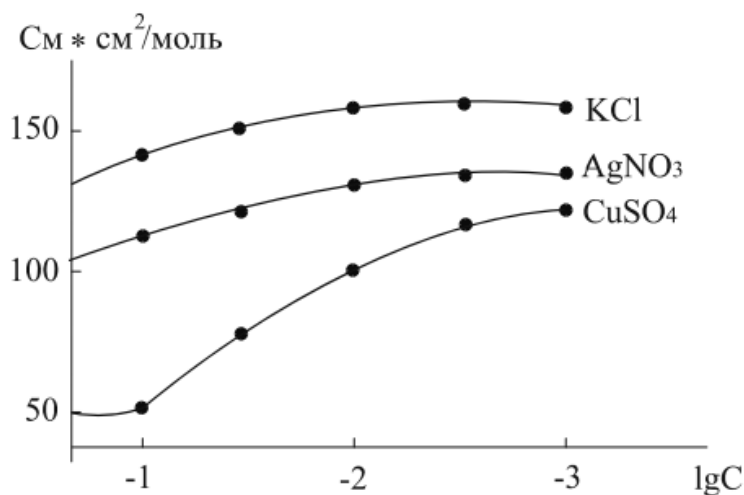


Рисунок 4.35 – Вплив концентрації деяких електролітів на еквівалентну електропровідність розчину

Пряма залежність електропровідності від концентрації зберігається лише в умовах великих розведень. За невеликих концентрацій сильних електролітів ($\leq 0,01 \text{ M}$) залежність еквівалентної електропровідності від концентрації добре описується законом

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C_0},$$

де C_0 – гранична еквівалентна електропровідність сильного електроліту;
 a – емпірична константа, яка має своє значення для кожного електроліту.

Таблиця 4.18 – Граничні еквівалентні електропровідності деяких іонів при 18 °C

Катіон	λ_0 , См·см ² / моль	Аніон	λ_0 , См·см ² / моль
H ⁺	349,8	OH ⁻	197,6
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,0
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,3
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,3
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,3	NO ₃ ⁻	71,5
Ca ²⁺	53,1	SO ₄ ²⁻	80,0
Mg ²⁺	59,5	CH ₃ COO ⁻	40,9

Зменшення еквівалентної електропровідності розчину пояснюється ефектами *електрофоретичного* та *релаксаційного гальмування*. Обидва ефекти пов'язані з існуванням навколо іона іонної атмосфери з протилежно заряджених іонів. Електрофоретичний ефект зумовлений тим, що центральний іон під дією електричного поля рухається в одному напрямку, а протилежно заряджена іонна атмосфера – у протилежному. Таким способом гальмується рух іона. Релаксаційне гальмування зумовлене процесами руйнування та формування нової іонної атмосфери в процесі руху іона.

Залежність електропровідності від концентрації для слабких електролітів складніша, ніж для сильних. Це пов'язано не лише з електрофоретичним і релаксаційним ефектами. Із розведенням розчину збільшується ступінь дисоціації електроліту, тому у розведених розчинах слабких електролітів еквівалентна електропровідність зростає швидше, ніж у відповідних розчинах сильних електролітів.

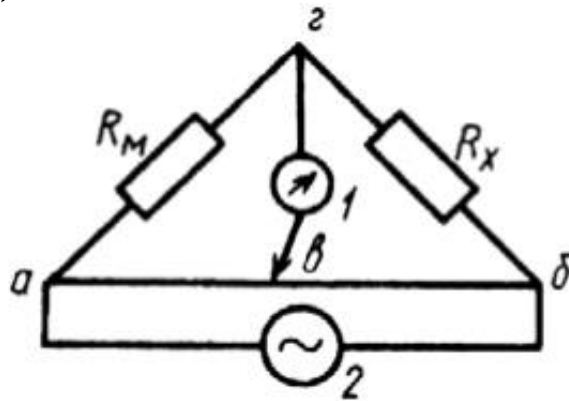
Треба зазначити, що питома й еквівалентна електропровідності зростають із підвищенням температури. З підвищенням температури на 1 °C електропровідність водних розчинів зростає на 1,5...2,5 %. Це зумовлено збільшенням швидкості руху іонів, зменшенням сольватації і в'язкості розчинів. Природа розчинника також впливає на електропровідність електролітів. Переважно це пов'язано з в'язкістю і діелектричною проникністю розчинників. Оскільки природа розчинника визначає константу дисоціації електроліту, то у розчинниках з низькою діелектричною проникністю порівняно з водою константи дисоціації електролітів зменшуються.

4.4.1 Вимірювання електропровідності

У кондуктометрії використовують комірки, в яких положення електродів строго фіксується. Вони можуть відрізнятися за формою і об'ємом посудин, площею електродів і відстанню між ними, способом перемішування розчинів тощо. Виділяють такі типи комірок для вимірювання електропровідності:

- комірки з жорстко закріпленими у посудині електродами, в які заливають певний об'єм розчину;
- комірки з електродами, жорстко закріпленими один щодо іншого, які занурюються у посудину перед вимірюванням електропровідності;
- протічні комірки, в яких розчин неперервно переміщається, а електроди залишаються нерухомими.

Електроди можуть бути плоскими паралельними чи у формі кілець, виготовлені з нержавіючої сталі або графіту. Комірку вмикають як одне з плечей компенсаційної електричної схеми вимірювання опору (місток Уітсона) (рис. 4.36).



R_M – магазин опорів; R_X – комірка;
1 – нуль-елемент; 2 – джерело струму
Рисунок 4.36 – Місток Уітсона

Постійний струм може зумовити електроліз розчину, змінний струм зумовлює так званий реактивний опір. Тому використовують компенсаційну схему, яка зменшує похибку вимірювання. Опір R_M відомий. Положення рухомого контакту δ підбирають так, щоб нуль-інструмент (1) не фіксував струму. Тоді опір електролізера R_X можна обчислити за формулою

$$R_X = R_M R_2 / R_1 = R_M l_2 / l_1,$$

де l_1 і l_2 – довжини плечей реохорда при компенсації, які пропорційні до опорів R_1 (ділянка av) і R_2 (ділянка vb). Нуль-інструментом можуть бути гальванометр, осцилограф, електронний індикатор тощо.

Властивості кондуктометричних комірок характеризують константою, яку визначають у кожному конкретному випадку. Істинна електропровідність

розчину χ пропорційна до експериментально виміряної величини $k' = \frac{1}{R} : \chi = K \cdot k'$, де K – константи комірки. Константа комірки залежить від площі електродів, відстані між ними, від форми електролізера, об'єму розчину, який проводить струм. Константу електролізера знаходять експериментально за електропровідністю стандартних розчинів з добре відомим значенням K у широких межах температур і концентрацій. Переважно для цього використовують стандартні розчини калію хлориду (табл. 4.19).

Таблиця 4.19 – Питома електропровідність стандартних розчинів KCl

C, моль/л	χ , См·см ⁻¹		
	0 °C	18 °C	25 °C
1×10^{-3}	—	$1,271 \times 10^{-4}$	—
1×10^{-2}	$7,7512 \times 10^{-4}$	$1,225 \times 10^{-3}$	$1,41145 \times 10^{-3}$
0,1	$7,1543 \times 10^{-3}$	$1,111910 \times 10^{-2}$	$1,28862 \times 10^{-2}$
1,0	$0,6543 \times 10^{-1}$	$0,8922 \times 10^{-1}$	$1,11733 \times 10^{-1}$

У разі визначення електропровідності малопровідних розчинів використовують комірки з високими значеннями констант, а при вимірюванні у добре провідних розчинах, навпаки, використовують комірки з малими константами, щоб значення електропровідності не були занадто великими.

4.4.2 Пряма кондуктометрія

Метод прямої кондуктометрії ґрунтується на тому, що в розведених і помірковано концентрованих розчинах електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту. У практичній роботі використовують заздалегідь побудований градувальний графік залежності електропровідності розчину від концентрації певного електроліту. Оскільки значення рухливостей іонів досить близькі, то прямі кондуктометричні вимірювання надають інформації про загальну концентрацію іонів у розчині. Це є причиною низької селективності прямої кондуктометрії і, відповідно, обмеженого її застосування.

Метод прямої кондуктометрії має практичне значення для визначення фізико-хімічних властивостей і характеристик речовин. Дані про електропровідність розведених розчинів стали експериментальним фундаментом теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

Нехай HL – слабкий протоліт. У розведеному розчині з концентрацією C_{HL}^0 HL дисоціює на іони за схемою: $HL \leftrightarrow H^+ + L$.

Ступінь дисоціації дорівнює

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HL}}^0} = \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

де λ – експериментальне значення еквівалентної електропровідності;
 λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність, яку можна обчислити за табличними даними як суму рухливостей іонів.

Тоді константу протолізу кислоти можна обчислити за рівнянням

$$K_{\text{HL}} = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_{\text{HL}}^0 = \frac{\lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} C_{\text{HL}}^0.$$

Якщо довідникових даних про рухливість іонів немає, то величини K_{HL} і λ_0 можна знайти з експериментальної залежності електропровідності розчинів досліджуваної кислоти від її концентрації. Для цього рівняння, яке наведене вище, переписують у формі

$$K_{\text{HL}} \lambda_0^2 - K_{\text{HL}} \lambda \lambda_0 = \lambda^2 C_{\text{HL}}^0.$$

Якщо поділити обидві частини рівняння на $K_{\text{HL}} \lambda_0 \lambda$, то після невеликих перетворень отримаємо:

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\lambda C_{\text{HL}}^0}{K_{\text{HL}} \lambda_0^2}.$$

У координатах $\frac{1}{\lambda} - \lambda C_{\text{HL}}^0$ одержимо пряму з кутовим коефіцієнтом $\frac{1}{\lambda_0^2 K_{\text{HL}}}$, яка відсікає від ординати відрізок $1/\lambda_0$.

Дані про електропровідність розчинів використовують для визначення розчинності малорозчинних сполук. Концентрацію насиченого розчину малорозчинної сполуки складу 1:1 (розчинність) розраховують за формулою

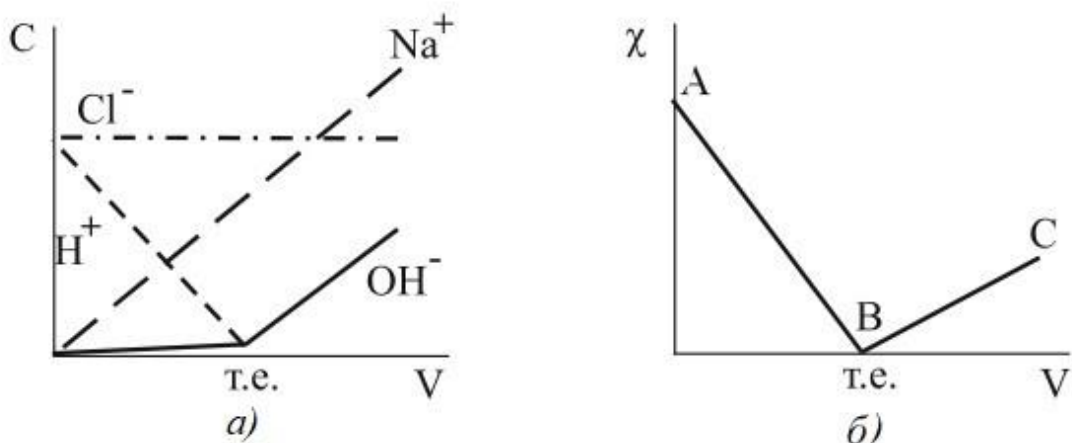
$$S = \frac{1000 \chi_{\text{нас}}}{\lambda_0},$$

де $\chi_{\text{нас}}$ – питома електропровідність насиченого розчину малорозчинної сполуки.

4.4.3 Кондуктометричне титрування

Вимірювання електропровідності розчину широко використовують у титриметричному аналізуванні для визначення моменту еквівалентної взаємодії – це метод кондуктометричного титрування. Передумовою використання кондуктометрії для визначення точки еквівалентності є заміна іонів з малою рухливістю на іони з більшою рухливістю (або навпаки), а також зміна кількості іонів у процесі титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють електропровідність розчинів після додавання кожної порції титранту і будують криву титрування в координатах χ – $V_{\text{титранта}}$. Точку еквівалентності знаходять за зламами на кривих. При титруванні суміші речовин кількість зламів повинна дорівнювати кількості компонентів суміші. У кондуктометричному титруванні використовують реакції кислотно-основної взаємодії, осадження і комплексоутворення. Окисно-відновні реакції переважно не використовують у методах кондуктометричного титрування. Це зумовлено тим, що окисно-відновні реакції відбуваються в сильноокислих середовищах у присутності великої кількості електроліту. У звичайних умовах такі реакції відбуваються з невеликою швидкістю.

Кондуктометричне титрування кислот і основ. Найбільше розповсюджені методи кислотно-основного кондуктометричного титрування, оскільки в результаті таких реакцій змінюється концентрація високорухливих іонів: гідроксид-іонів і протонів. Розглянемо титрування сильної кислоти (HCl) сильною основою (NaOH). У процесі титрування у розчині в будь-який момент є іони H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- . Електропровідність розчину визначається їхньою концентрацією та рухливістю. На рисунку 4.37 показано схему, яка відображає якісний характер зміни концентрації іонів у процесі титрування. Концентрація Cl^- у процесі титрування практично не змінюється, а концентрація Na^+ монотонно зростає. Величина C_{H^+} зменшується майже до нуля в точці еквівалентності, а C_{OH^-} , яка практично дорівнює нулю до точки еквівалентності, після т. е. зростає. Отож, зміна електропровідності до точки еквівалентності визначається дією двох взаємно протилежних тенденцій: пониження електропровідності за рахунок зменшення C_{H^+} і зростання – за рахунок C_{Na^+} . Результируюча цих вкладів, відрізок АВ засвідчує різке зменшення електропровідності до точки еквівалентності. Зменшення електропровідності зумовлене зменшенням концентрації значно рухливіших іонів H^+ .



а – зміна концентрації іонів при титруванні;

б – зміна питомої електропровідності

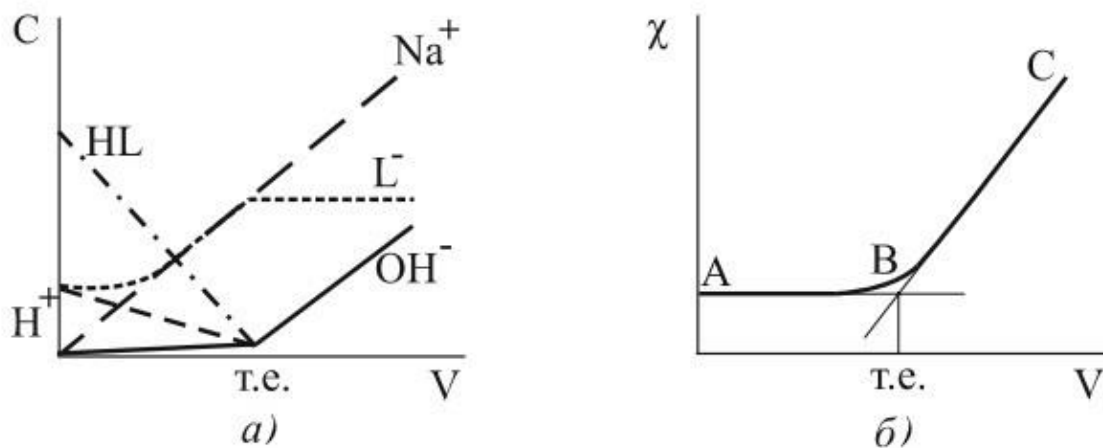
*Рисунок 4.37 – Кондуктометричне титрування сильної кислоти
сильною основою*

Після точки еквівалентності електропровідність різко зростає (відрізок BC), оскільки в розчині зростає концентрація іонів Na^+ і OH^- . Звертаємо увагу, що нахил відрізка BC пологіший, ніж відрізка AB, що пов'язано з меншою рухливістю іонів OH^- , порівняно з H^+ .

У випадку титрування слабкої кислоти HL (рис. 4.38) сильною основою NaOH простежуємо монотонне спадання до нуля концентрації недисоційованих молекул. Концентрація аніонів L^- у процесі титрування зростає, а після т. е. залишається практично незмінною; концентрація H^+ – спадає, а Na^+ – зростає. Питома електропровідність розчину до точки еквівалентності (відрізок AB) дещо зростає, оскільки збільшується концентрація іонів Na^+ і L^- . Концентрація іонів H^+ у розчині слабкої кислоти і її солі невелика і зменшення $[\text{H}^+]$ в ході титрування не зумовлює такого різкого падіння електропровідності, як у випадку сильної кислоти. Після т. е. електропровідність різко зростає за рахунок збільшення концентрації рухливих гідроксид-іонів (відрізок BC).

Використовуючи графічний спосіб визначення т.е., методом кондуктометричного титрування можна визначати 0,1 моль/л розчини слабких кислот (основ) з $\text{pK} < 10$.

Кондуктометрично можна титрувати слабкі протоліти слабкими протолітами. У цьому випадку зміна електропровідності у процесі титрування пов'язана лише зі збільшенням концентрації аніонів кислоти і катіонів основи. Таке титрування можна провести лише за умови $\text{pK}_\text{A} + \text{pK}_\text{B} < 12$.



*а – зміна концентрації частинок;
б – зміна питомої електропровідності при титруванні*
Рисунок 4.38 – Кондуктометричне титрування слабкої кислоти

На рисунку 4.39 зображено криву кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот. Першою титрується сильна кислота і кількість лугу у першій т. е. еквівалентна до кількості сильної кислоти. Після першої т. е. відбувається титрування слабкої кислоти. Кількість лугу, яка витрачається на її титрування, дорівнює другому відрізку на кривій титрування.

При титруванні суміші слабких протолітів задовільні результати можна отримати, коли $\Delta pK > 2$. Спочатку титрується сильніший протоліт, а потім – слабший. Якщо концентрації протолітів сильно відрізняються між собою, то треба, щоб $\Delta pK > 3$.

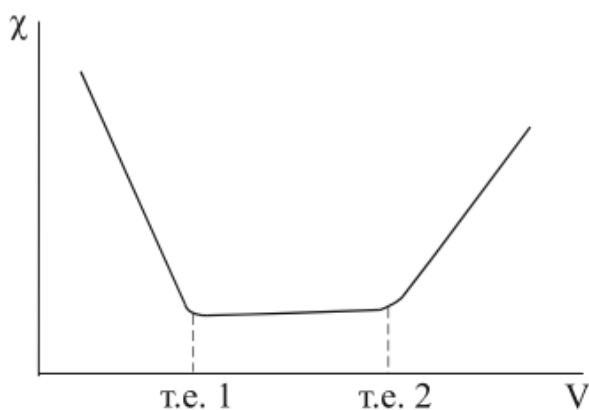


Рисунок 4.39 – Крива кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот сильною основою

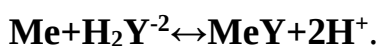
Кондуктометричне титрування з використанням реакцій осадження. Вигляд кривих кондуктометричного титрування за методом осадження залежить від концентрації та рухливості визначуваних іонів і титранту, розчинності осаду, швидкості осадження. Злам на кривих у т. е. тим

гостріший, чим менше значення константи розчинності осаду. Задовільно титруються 0,1 М розчини, якщо утворюється осад з $K^T_s \leq 10^{-5}$, а у випадку 0,001 М розчинів значення $K^T_s \leq 10^{-9}$. В органічних розчинниках розчинність осадів зменшується і злам на кривій титрування стає чіткішим.

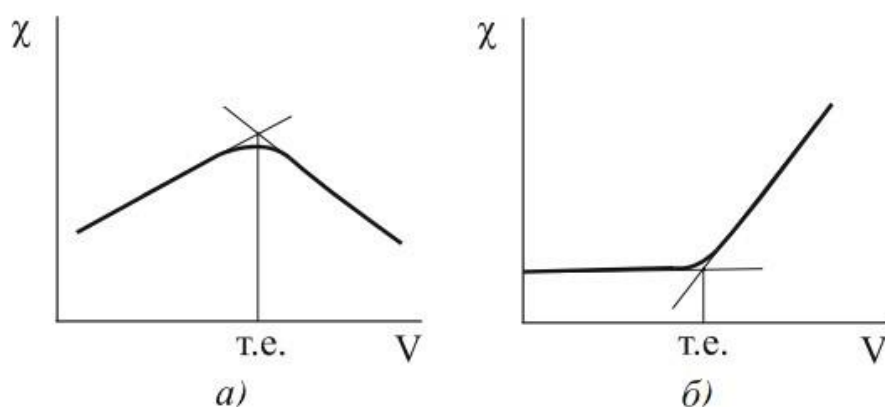
Кондуктометричне титрування за методом осадження має недоліки класичної титриметрії: це явища співосадження та адсорбції.

Кондуктометричне титрування з використанням реакцій комплексоутворення. Для кондуктометричного титрування катіонів як титранти можна використати розчини різних кислот та оксикислот (оксалатної, тартратної, цитратної тощо), комплексонів та інших лігандів. Найбільше практичне застосування має кондуктометричне титрування катіонів розчином ЕДТА. Розрізняють два випадки.

1. Титрування іонів металу розчином ЕДТА (Y^{4-}) за реакцією



У процесі титрування виділяються іони гідрогену й електропровідність розчину зростає до точки еквівалентності. Після точки еквівалентності, через слабковиражені кислотні властивості ЕДТА, іони гідрогену зв'язуються з надлишковими іонами H_2Y^{2-} і електропровідність розчину зменшується (рис. 4.40).



а – титрування Me^{n+} ЕДТА; б – титрування Me^{n+} ЕДТА в буферному розчині (рН 10)

Рисунок 4.40 – Криві кондуктометричного титрування

2. Титрування іонів металу в буферному розчині: іони гідрогену, які виділяються внаслідок реакції, взаємодіють із протонно-акцепторним компонентом буферної системи і не дають значного вкладу в електропровідність розчину. До точки еквівалентності електропровідність розчину практично не змінюється, а після точки еквівалентності різко зростає, оскільки зростає концентрація титранту і, як наслідок, концентрація іонів Na^+ .

4.4.4 Високочастотне кондуктометричне титрування

Струми, які мають частоту мегагерц і десятки мегагерц, називають струмами високої частоти. При таких частотах у розчинах відбуваються ефекти молекулярної, деформаційної й орієнтаційної поляризації. Під впливом електричного поля електрони будь-якої молекули відтягуються до додатного електрода, а ядра – до від'ємного. Це явище молекулярної або деформаційної поляризації. Полярні молекули в електричному полі володіють і орієнтаційною поляризацією, що спричиняє орієнтацію дипольних молекул вздовж поля. Поляризація іонів зумовлює короточасний електричний струм (струм зміщення). Крім того, поляризація молекул призводить до суттєвої зміни діелектричної і магнітної проникливості розчину, що відкриває нові можливості для дослідження властивостей розчину в процесі титрування. Повна провідність електричного кола (λ_0), що має ємність й індуктивність, складається з активної $\lambda_{\text{актив.}}$ і реактивної $\lambda_{\text{реактив.}}$ складової:

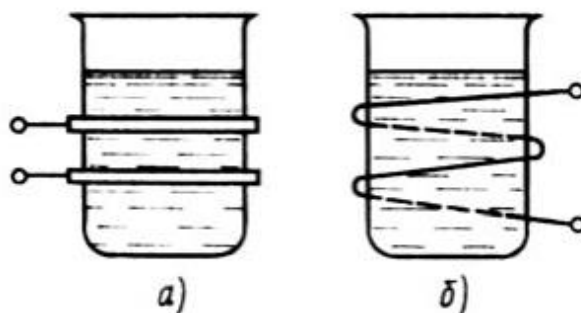
$$\lambda = \lambda_{\text{актив.}} + j\lambda_{\text{реактив.}}$$

Реактивна складова провідності, що залежить від ємності, дорівнює $\lambda_{\text{с(реактив.)}} = \omega C$, а від індуктивності $\lambda_{\text{i(індукт.)}} = 1/\omega L$, де ω – частота високочастотного генератора;
 C – ємність;
 L – індуктивність.

Методи високочастотного кондуктометричного титрування значно відрізняються від методів низькочастотної кондуктометрії апаратурою. Електролізер з досліджуванним розчином при високочастотному титруванні поміщають або між пластинками конденсатора, або всередині індуктивної котушки (рис. 4.41).

Відповідно розрізняють електролізери конденсаторний (ємнісний, С-електролізер) або індуктивний (L-електролізер). В електролізерах високочастотного титрування електроди не контактують з досліджуванним розчином, що є однією із головних переваг методу. Зміна складу розчину при титруванні в такому електролізері спричиняє зміни у режимі роботи високочастотного генератора. В індуктивних електролізерах змінюється індуктивність, що легко фіксує мікроамперметр через нескладну схему. У конденсаторних електролізерах при титруванні розчину внаслідок зміни діелектричної проникливості відбувається зсув робочої частоти генератора, що визначають за допомогою вимірювального конденсатора.

Головні переваги методу високочастотного титрування – аналізуванню агресивних середовищ, оскільки електроди не контактують із аналізованим розчином, каламутних розчинів, зависів, емульсій, забарвлених розчинів.



*а – ємнісний (С-електролізер); б – індуктивний (L-електролізер)
Рисунок 4.41 – Електролізери для високочастотного титрування*

4.4.5 Практичне застосування методу кондуктометрії

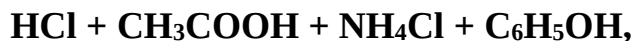
Пряма кондуктометрія – простий, ефективний і експресний метод контролю різноманітних хіміко-технологічних процесів. Зокрема, пряму кондуктометрію активно використовують для контролю процесів очищення води. Питома електропровідність дуже чистої води, отриманої перегонкою у вакуумі, становить $(4...6) \times 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. У лабораторіях використовують воду з електропровідністю порядку $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Кондуктометричний метод використовують у контролі стічних і технічних вод, для визначення зальної кількості солей у природних водах, фізіологічних рідинах (сироватці крові, слині, шлунковому соці), для контролю якості вин, молока, різних напоїв і харчових продуктів, для характеристики чистоти органічних розчинників (ацетону, дихлоретану та ін.). Кондуктометричні датчики з успіхом використовують в автоматизованих системах контролю виробництва в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості, гідроелектрометалургії та ін. Це також розповсюджений метод детектування у рідинній і газовій хроматографії. Залежно від умов похибка прямого кондуктометричного визначення може становити 0,2...2 %.

Активно використовують метод кондуктометричного титрування. У водних розчинах легко визначити сильні та середньої сили кислоти й основи у концентраціях до 10^{-4} М . Практичне значення має кондуктометричне титрування етаноламінів ацетатною кислотою, солей амонію розчинами лугу, амінокислот (гліцин, аланін, валін та інші) сильними основами і солей слабких кислот (ацетатів, фенолятів тощо) сильними кислотами. Успішно титрують суміші слабких кислот і основ.

Методами кондуктометричного титрування визначають численні катіони й аніони. Титрування в середовищі 90 % етанолу розчином барію ацетату або барію хлориду використовують для визначення SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , оксалат-, цитрат- та інших іонів.

Розчином аргентуму нітрату титрують Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , оксалат, ванадат-, тартрат-, саліцилат- та інші іони. Кондуктометричне титрування розчином ЕДТА використовують для визначення загальної твердості води, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та ін. катіонів.

Особливо широкі можливості титрування різних електролітів та їхніх сумішей при застосуванні органічних розчинників. У цих умовах можливе титрування три-, чотири- та п'ятикомпонентних сумішей, наприклад:



або



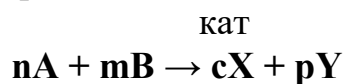
тощо.

Найчастіше використовують такі неводні розчинники: льодяна ацетатна кислота, диметилформамід, суміші: диоксан-вода, ацетон-вода та ін. У середовищі безводної ацетатної кислоти можна визначати HClO_4 у присутності HNO_3 (титрант піридин), H_2SO_4 у присутності H_3PO_4 ; алкалоїди, антибіотики й інші фармацевтичні препарати.

Похибка визначення у методі кондуктометричного титрування становить $\pm 2 \dots 3 \%$.

5 КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ

Кінетичні методи аналізування ґрунтуються на вимірюванні швидкості хімічної реакції та її залежності від концентрації реагуючих речовин, а у випадку каталітичної реакції – ще й від концентрації каталізатора. Для реакції за участю каталізатора



швидкість реакції

$$V_{\text{кат}} = \frac{dx}{dt} = k C_A^n C_B^m C_{\text{кат}},$$

де k – константа швидкості каталітичної реакції;

C_A , C_B , $C_{\text{кат}}$ – концентрації компонентів А, В та каталізатора відповідно.

Крім каталітичної реакції, відбувається фонові (некаталітична) реакція за участю А і В, швидкість якої (V_{ϕ})

$$V_{\phi} = k_0 C_A C_B,$$

де k_0 – константа швидкості фонові (некаталітичної) реакції.

Фактично вимірюють загальну швидкість ($V_{\text{заг}}$), роблять поправку на $V_{\text{ф}}$ і знаходять $V_{\text{кат}}$ (якщо визначають каталізатор):

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{кат}} + V_{\text{ф}}.$$

Кінетичні методи доповнюють чисельні фізико-хімічні і фізичні методи, беручи за основу кінетичну характеристику реакцій. Отже, аналітичним сигналом у кінетичних методах є швидкість реакцій чи пропорційна їй характеристика – оптична, електрохімічна, радіохімічна і т. п. Для кінетичного визначення вибирають індикаторну реакцію. Компонент реакції, за зміною концентрації якого вимірюють швидкість цієї реакції, називається *індикаторною речовиною*.

До індикаторної реакції висувають такі вимоги:

- швидкість реакції повинна бути в певних межах: оптимальний час спостереження за реакцією 5...15 хв;
 - за час спостереження концентрація визначуваного компонента не повинна змінюватися; якщо визначають не каталізатор, а один з компонентів А чи В, то його концентрація не повинна змінитися більше, як на 5 %;
 - бажаною є проста (лінійна) форма залежності $V = f(C_{\text{кат}})$;
 - залежність швидкості реакції від рН, концентрації компонентів повинна бути простою з екстремумом;
 - спосіб вимірювання швидкості повинен бути простим і надійним.
- Прикладом індикаторної реакції може бути реакція



яка є повільною, але швидкість її зростає в присутності малих концентрацій каталізаторів Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV), W(VI), тобто ця реакція може бути індикаторною для визначення кожного з цих елементів. Індикаторною речовиною є йод, за накопиченням якого в розчині зручно стежити спектрофотометричним методом (за поглинанням J^- чи йодохрохмального комплексу).

Сьогодні використовують швидкі реакції (час напівперетворення індикаторної речовини $< 10\text{с}$), але для цього потрібні спеціальні методики й апаратура.

5.1 Типи реакцій, які використовують у кінетичних методах аналізування. Вплив різних факторів на швидкість реакції

У кінетичних методах аналізування використовують переважно каталітичні реакції і значно рідше – некаталітичні. З каталітичних реакцій варто зазначити такі основні типи:

а) редокс-реакції за участю окисників – пероксиду водню та інших пероксидів, молекулярного кисню, галогенат-іонів, JO_4^- , BrO_3^- , ClO^- , іонів перехідних металів Fe(III) , Ce(IV) , Ag(II) та ін;

б) реакції лігандного обміну (заміщення у внутрішній сфері фероціаніду іона CN^- на H_2O , о-фенантролін та інші під впливом іонів Hg^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+});

в) реакції перетворення органічних сполук (гідроліз етилового естеру цистеїну в лужному середовищі в присутності іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , як каталізаторів та ін.);

г) реакції декарбоксилювання карбонових кислот, наприклад, щавелевооцтової кислоти під впливом іонів Zn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ;

д) реакції за участю ферментів – біохімічних білкових каталізаторів;

е) полярографічні каталітичні струми – відновлення H_3O^+ , H_2O_2 на р.к.к. під впливом Fe(III) , Mo(VI) , W(VI) , Pt(IV) , Re(VII) .

З некаталітичних реакцій можна назвати реакції осадження BaSO_4 , $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, розкладання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у кислому середовищі.

На швидкість індикаторної реакції виявляють вплив багато факторів: концентрації реагуючих речовин (згідно з законом діючих мас, ЗДМ), а для каталітичної реакції – концентрація каталізатора чи інгібітора, активатори каталізатора, іонна сила розчину, природа розчинника, температура та ін.

Згідно із законом діючих мас швидкість реакції залежить від концентрації реагуючих речовин і визначається зміною концентрації цих речовин чи продуктів реакції за одиницю часу.

Для реакції $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{X} + \text{Y}$ швидкість

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt};$$

$$\frac{dx}{dt} = kC_A^a C_B^b,$$

а для каталітичної реакції

$$\frac{dx}{dt} = kC_A^a C_B^b,$$

де k – константа швидкості,

C_A , C_B – вихідні концентрації компонентів А і В,

a , b – показники ступеня в рівнянні швидкості.

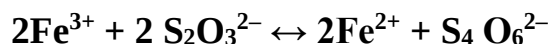
Фізичний зміст константи – це швидкість реакції в цих умовах, коли

$$C_A = C_B = 1.$$

Рівняння називається кінетичним, а показники a , b і концентрації компонентів у ньому можуть бути і відмінними від одиниці, а також

дробовими числами. Показник ступеня означає кінетичний порядок реакції за цим компонентом, сума показників (a+b) – загальний порядок реакції.

Для реакції



кінетичне рівняння має вигляд

$$\frac{d[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}]^{3/2} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{1/2},$$

тобто кінетичні порядки реакцій по Fe^{3+} та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відрізняються від показників у константі рівноваги цієї реакції.

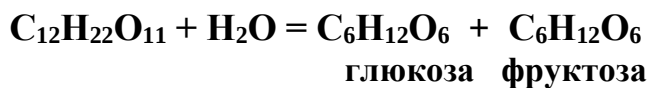
Від кінетичного порядку треба відрізнити молекулярність реакції, яка характеризується кількістю молекул, які беруть участь у кожному елементарному акті. Згідно із ЗДМ кінетичне рівняння для мономолекулярної реакції має вигляд

$$\frac{dx}{dt} = kC_A,$$

для бімолекулярної

$$\frac{dx}{dt} = kC_A C_B.$$

Для реакції гідролізу тростинного цукру

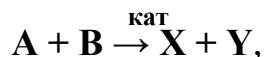


кінетичне рівняння має вигляд

$$V = \frac{dC_{\text{цукру}}}{dt} = kC_{\text{цукру}}C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = k'C_{\text{цукру}},$$

тобто реакція є бімолекулярною, нульового порядку за водою і першого – за цукром, тобто від концентрації води, яка є в надлишку, швидкість реакції не залежить. Молекулярність реакції відображає її механізм. Молекулярність визначити не завжди можна, а вивести кінетичне рівняння у більшості випадків вдається.

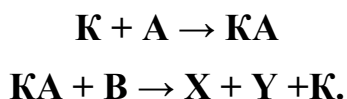
На швидкість реакції впливає присутність каталізатора та інгібітора. Каталізатор прискорює усталення рівноваги



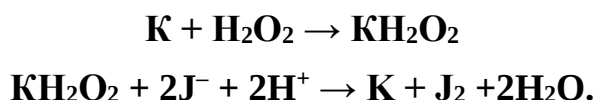
але не зміщує її, тобто прискорює пряму і зворотну реакцію; він може змінювати шлях перебігу і механізм реакції. Механізм участі каталізатора може бути різноманітним. Дуже часто каталітичні властивості виявляють окремі форми існування металу-каталізатора. Наприклад, в реакції окиснення пірокатехінового фіолетового пероксидисульфатом каталітично активною формою заліза (III) є гідроксоформа $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, що домінує в межах рН 3,5...3,8.

Каталізатор може виявляти свої властивості через взаємодію з компонентом реакції, перетворюючись на реакційноздатну сполуку. Наприклад, є в реакціях окиснення органічних речовин пероксидисульфатом та періодатом у присутності $\text{Ag}(\text{I})$. Він перетворюється на $\text{Ag}(\text{II})$, який є сильним окиснювачем і регенерується органічним відновником до $\text{Ag}(\text{I})$. Тут каталізатор $\text{Ag}(\text{I})$ працює за циклічним механізмом.

Каталізатор K може утворювати сполуку з компонентом реакції A чи B , яка реагує з іншим компонентом і дає продукт X , регенеруючи каталізатор:



Так пояснюють каталітичну дію сполук $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ та інших в реакції окиснення йодиду пероксидом водню:



Остання реакція має декілька стадій.

Циклічний характер дії каталізатора можна оцінити кількістю циклів каталізатора (N_K) в реакції за одиницю часу, яке обчислюють за рівнянням

$$N_K = \frac{\Delta X}{\Delta t C_K},$$

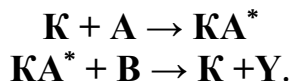
де ΔX – зміна концентрації індикаторної речовини (моль/л) за час

Δt , C_K – вихідна концентрація каталізатора, моль/л.

Величина N_K характеризує ефективність дії каталізатора в цій реакції і може набувати значення від 1 до 10^n , де $n = 1, 2, \dots, 8$.

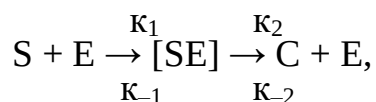
З іншого боку, ефективність каталізатора може визначатися співвідношенням констант швидкості каталітичної і некаталітичної реакцій. Різниця між швидкостями цих реакцій зумовлена нижчим значенням енергії активації для каталітичної реакції. Наприклад, для реакції сульфанілової кислоти з $K_2S_2O_8$ в присутності Ag^+ енергія активації $E_{акт.} = 30,6$ кДж/моль стосовно 45,0 кДж/моль у відсутності Ag^+ .

Активності каталізатора сприяє наявність активатора, який утворює активний проміжний комплекс з каталізатором:



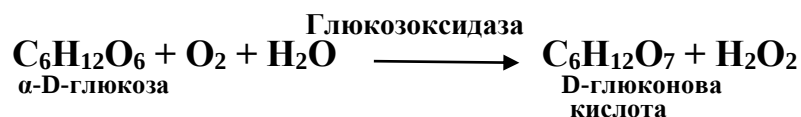
Відомо багато реакцій за участю $Mn(II)$ та амінів-активаторів, які підвищують каталітичну активність $Mn(II)$, який практично її не виявляє в реакціях окиснення органічних субстратів пероксидисульфатом, пероксикислотами та періодатом.

Крім іонів перехідних металів та їхніх сполук, дуже ефективними каталізаторами біохімічних процесів є ферменти або ензими. Це білковоподібні речовини з певними функціональними групами, які забезпечують їхню специфічну дію. Селективність дії ферментів – найголовніша риса ферментів. Реакція взаємодії субстрату S з ферментом E

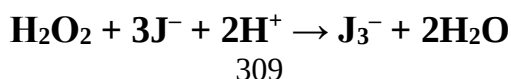


де C – продукт ферментативної реакції.

Механізм дії фермента зумовлений сорбцією субстрату на ферменті з наступним утворенням активного комплексу. Взаємодія між ферментом і субстратом має поліфункціональний характер, бо молекула ферменту може впливати одночасно різними групами на субстракт, що збільшує каталітичну активність ферменту. Ферменти застосовують для визначення багатьох органічних речовин і неорганічних іонів, які інгібують ферментативну реакцію. Наприклад, глюкозу визначають за реакцією її окиснення молекулярним киснем у присутності фермента глюкозооксидази:



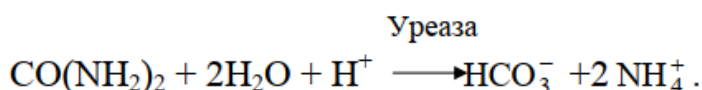
Індикаторною речовиною є H_2O_2 або O_2 , якщо розчин ізольований від атмосфери. Його визначають полярографічним методом. При малих концентраціях глюкози можна використати реакцію



у присутності молібдату та реєстрацією поглинання іона J_3^- при $\lambda = 360$ нм, вимірюючи час, потрібний для досягнення певного значення оптичної густини ΔA (спосіб фіксованого часу) за початковий період перебігу реакції. Вихідна концентрація глюкози обернено пропорційна цьому часу Δt :

$$\frac{\Delta A}{\Delta t} = k C_{\text{глюкози}}.$$

Подібно можна визначити й інші субстрати – спирти, тіоетери, амінокислоти, сечовину. Сечовина гідролізує під впливом фермента уреаз:



Швидкість реакції вимірюють за накопиченням іона NH_4^+ , концентрацію якого визначають іонометричним методом. Ферментативні реакції застосовують також і для визначення самих ферментів, іонів металів – інгібіторів. Фермент, на жаль, може втрачати каталітичну активність з часом зберігання, для запобігання якої застосовують іммобілізацію (підвищення стабільності). Іммобілізація може бути фізичною (закріплення на поверхні) чи хімічною (взаємодія між ферментом і носієм з утворенням ковалентних зв'язків).

Каталітичні ферментативні методи активно використовують в аналізованні біологічних об'єктів (тканин, сироватки крові), фармпрепаратів, харчових продуктів; крім того, їх застосовують в аналізованні об'єктів довкілля – вод, ґрунтів, рослин. Наприклад, редокс-реакція етанолу з нікотинамідаденідинуклеотидом каталізується алкогольоксидазою і надає змоги визначати до 10^{-5} М етанолу. Ця сама реакція каталізується алкогольдегідрогеназою, а інгібітором є Ag(I) , що надає змоги визначати його з $C_{\text{H}} = 10 \dots 11$ М. Гідроліз *n*-нітрофенілфосфату в кислому середовищі інгібується F^- іонами, $C_{\text{H}} = 3 \times 10^{-10}$ М.

Солевий ефект помітно впливає на швидкість реакції. Залежність константи швидкості від іонної сили розчину μ має вигляд

$$\lg k = \lg k_0 + a Z_A Z_B \sqrt{\mu},$$

де **a** – стала величина, яка охоплює діелектричну проникність та температури;

k₀ – константа швидкості при $\mu = 0$;

Z_A, Z_B – заряди реагуючих частинок.

Швидкість реакції зменшується зі збільшенням μ , якщо частинки А і В мають різні заряди, і навпаки.

Розчинник впливає на швидкість реакції через діелектричну проникність D . Якщо заряди частинок А і В різні, то швидкість реакції зменшується зі збільшенням D . Тому в середовищі тихорганічних розчинників, які мають $D < D_{H_2O}$, швидкість реакції зростає. З огляду на це, перспективним напрямом підвищення чутливості реакції в кінетичних методах аналізу є заміна водного середовища на водно-органічне чи органічне.

Вплив температури на константу швидкості реакції впливає з рівняння Арреніуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

де E – енергія активації реакції;

R – газова стала.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції коливається в межах 5...10 %, тобто кінетичні визначення вимагають термостатування досліджуваних розчинів.

5.2 Варіанти кінетичних методів аналізування

Повернемось до основного кінетичного рівняння для каталітичної реакції і запишемо його у вигляді

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A - C_X) \Pi_C \cdot C_{\text{кат}},$$

де $(C_A - C_X)$ – поточна концентрація вихідної речовини А, яку вибрали індикаторною;

Π_C – функція концентрації інших компонентів реакції;

$C_{\text{кат}}$ – вихідна концентрація каталізатора;

k – константа швидкості каталітичної реакції.

Якщо індикаторна речовина є в надлишку і зміною концентрації її в початковий період реакції можна знехтувати, або якщо є змога чутливим методом визначити продукт реакції Х за цей період, то, оскільки C_X за цей період дуже мале стосовно C_A , основне кінетичне рівняння набуде вигляду

$$\frac{dx}{dt} = k C_A \Pi_C \cdot C_K.$$

Величина добутку kP_C за умов експерименту є величиною сталою, тоді

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_A \cdot C_K.$$

Після інтегрування цього рівняння матимемо просту залежність за умови використання початкового періоду реакції

$$x = k' \cdot C_A \cdot C_K \cdot t.$$

Якщо є і некаталітична реакція, то

$$x = k' C_A C_K t + k_0 C_A t.$$

Якщо C_K визначають за таким рівнянням, то відповідні варіанти кінетичних методів називають **диференційними**.

Прикладом, що ілюструє диференційний варіант, може бути каталітична реакція окиснення йодиду в кислому середовищі, який беруть у надлишку і зміною його концентрації в початковий період можна знехтувати. Водночас за цей період легко простежувати накопичення I_3^- за допомогою йодокрохмальної реакції.

Диференційний варіант кінетичних методів доцільно застосовувати для досить повільних реакцій. Для швидких реакцій потрібні спеціальні прийоми змішування реагентів, які сприяють перебігу швидкої реакції між вихідними речовинами. Одним з таких методів, в якому застосовують одночасно подачу вихідних компонентів у камеру змішування, є метод зупинення струменя, за яким можливе вимірювання швидкостей реакцій з періодом напівперетворення до декількох мілісекунд.

Якщо концентрація індикаторної речовини (чи іншого компонента реакції) за час спостереження змінюється (понад 10 %), то зв'язок концентрації індикаторної речовини чи продукта реакції з часом її перебігу ускладнюється і тоді, інтегруючи рівняння для некаталітичної реакції, матимемо:

$$\lg \frac{C_A}{C_A - C_X} = \eta \cdot C_{\text{кат}} t, \text{ де } \eta = \frac{k}{2,3}.$$

Якщо відбувається і некаталітична реакція, то загальне рівняння набуде вигляду

$$\lg \frac{C_A}{C_A - C_X} = \eta \cdot C_{\text{кат}} t + \eta_0 t.$$

У випадку інтегрального варіанта можна змінювати форму побудови кінетичних кривих задля отримання лінійної залежності $C_A - t$, будуючи їх у напівлогарифмічних, обернених чи інших координатах залежно від типу індикаторної реакції. З цієї ж причини використовують диференційний чи інтегральний варіанти кінетичних методів.

5.3 Методи вимірювання швидкості реакції та способи визначення концентрації речовини

Для вимірювання швидкості індикаторної реакції використовують хімічні та фізико-хімічні методи аналізування. Хімічними методами вимірюють швидкість повільних реакцій, а у випадку швидких їх зупиняють одним з наведених нижче способів:

- зміною рН розчину;
- введенням речовини, яка зв'язує один з компонентів реакції;
- введенням інгібітора, який швидко зв'язує каталізатор в неактивну сполуку;
- різким охолодженням реакційної суміші й іншими способами.

Хімічні методи мають ту перевагу, що надають змоги вимірювати абсолютні концентрації реагуючих речовин чи продуктів реакції. Недоліки хімічних методів – тривалість визначення і труднощі у безперервному вимірюванні концентрації індикаторної речовини.

З фізико-хімічних методів найпоширенішим став фотометричний метод; як і інші фізико-хімічні методи – люмінесцентний, потенціометричний, полярографічний – він надає змоги вимірювати аналітичний сигнал безпосередньо в розчині без зміщення рівноваги в системі. Якщо врахувати, що часто можна вести автоматичну його реєстрацію, то це ще й прискорює аналізування.

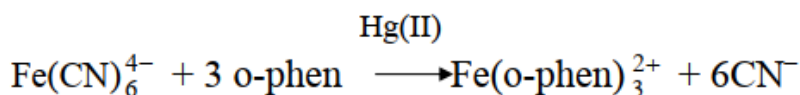
Фотометричний метод найпростіший у кінетичному аналізуванні, тому що не вимагає складної апаратури, охоплює реакції різного типу. Швидкість реакції пропорційна зміні оптичної густини ΔA розчину індикаторної речовини, а між оптичною густиною A і концентрацією C , M є проста залежність, яка визначається основним законом світлопоглинання,

$$A = \epsilon l C,$$

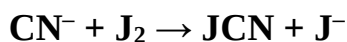
де ϵ – молярний коефіцієнт поглинання;

l – товщина поглинаючого шару. Величину оптичної густини вимірюють фотоколориметром зі світлофільтрами і рідше – спектрофотометром.

З електрохімічних методів високу точність вимірювання швидкості реакції має кулонометрія. У каталітичній реакції обміну ліганда

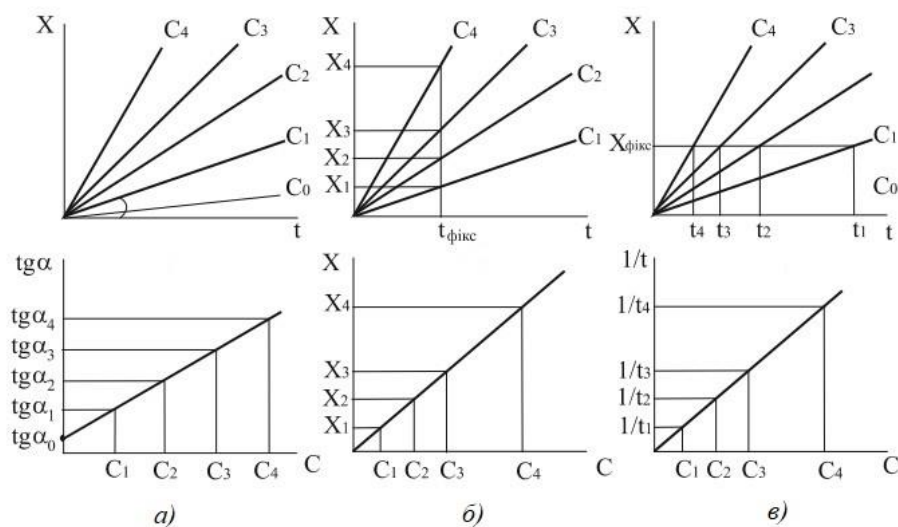


ціанід визначають кулонометрично електрогенерованим йодом



і визначають Hg(II) в концентрації ≥ 10 нг/мл. З потенціометричних методів варто виділити іонометрію. Наприклад, за допомогою йодид-селективного електрода контролюють концентрацію J^- в реакції з H_2O_2 для визначення каталізаторів – оксидази чи MoO_4^{2-} .

Для знаходження концентрації визначуваної речовини за даними кінетичних вимірювань використовують декілька способів, але головними є три: спосіб тангенсів, фіксованого часу і фіксованої концентрації. Усі ці способи вимагають побудови кінетичних кривих у координатах «концентрація індикаторної речовини – час» і відповідних їм градуйованих графіків. Якщо використовують диференціальний варіант кінетичних методів, то спосіб тангенсів передбачає побудову кінетичних кривих для 3...4 відомих концентрацій визначуваної речовини, тангенс кута нахилу яких $\text{tg}\alpha$ характеризує швидкість індикаторної реакції. Далі будують градуйований графік у координатах $\text{tg}\alpha$ – концентрація визначуваної речовини C (рис. 5.1).



а – тангенсів; б – фіксованого часу; в – фіксованої концентрації

Рисунок 5.1 – Способи визначення концентрації за даними кінетичних вимірювань

Замість концентрації визначуваної речовини на осі ординат відкладають будь-яку пропорційну їй величину – оптичну густину, потенціал індикаторного електрода, силу дифузійного струму і т. д. (рис. 5.1, а).

За способом фіксованого часу визначають концентрацію індикаторної речовини X (чи пропорційної їй величини) для 3...4 відомих концентрацій визначуваної, фіксуючи певний час перебігу реакції $t_{\text{фікс}}$. Далі будують градуйований графік в координатах $X - C$ (рис. 5.1, б). У разі потреби реакцію зупиняють одним з наведених способів і вимірюють X .

За третім способом отримують фіксовану концентрацію індикаторної речовини ($X_{\text{фікс}}$), вимірюючи час її досягнення для різних концентрацій визначуваної речовини. Градуйований графік будують у координатах: зворотна величина часу досягнення фіксованої концентрації ($1/t$) – концентрація визначуваної речовини C .

З трьох наведених способів найчастіше застосовують спосіб тангенсів як найточніший, або використовують значну кількість експериментальних даних. Крім того, спосіб тангенсів можна застосовувати і для реакцій з індукційним періодом. Недолік способу – більша витрата часу. Інші способи експресніші, але менш точні.

У випадку аналізування складних об'єктів, коли передбачають вплив значної кількості факторів на швидкість реакції, то застосовують спосіб стандартних добавок. Експериментально за будь-яким вище наведеним способом знаходження концентрації знаходять швидкість реакції для досліджуваного розчину та такого самого розчину, але з відомою добавкою визначуваного компонента. Якщо швидкість некаталітичної реакції незначна порівняно з каталітичною, то розрахунок концентрації каталізатора проводять аналогічно, до інших методів, порівнюючи швидкості реакцій без добавки та з добавкою. Для методу тангенсів матимемо:

$$C_x = \frac{tga_x \cdot C_a}{tga_{x-a} - tga_x},$$

де tga_x і tga_{x+a} швидкості реакції для розчину без добавки та з добавкою відповідно;

C_a – концентрація розчину від добавки.

Можна використати і графічний варіант способу добавок. Якщо помітною є швидкість некаталітичної реакції, то її треба врахувати, як це прийнято в інших варіантах кінетичних методів. Для забезпечення належної точності визначення використовують не одну, а декілька різних за величиною добавок. Спосіб добавок вочевидь вимагає лінійної залежності швидкості реакції від концентрації визначуваної речовини.

Для багатьох каталітичних і некаталітичних реакцій характерний індукційний період $t_{\text{інд}}$ – час від початку реакції, за якого немає видимих змін у системі (поява чи зміна забарвлення, поява осаду і т. д.). У більшості випадків реакції з індукційним періодом є складними з декількома проміжними стадіями. Для них характерна перша повільна стадія формування процесу, яка може стосуватися каталізатора, продукту реакції (аутокаталіз), зародження центрів кристалізації в реакціях осадження. Тривалість індукційного періоду залежить від часу такого формування і здебільшого є оберненопропорційною до концентрації учасників реакції чи каталізатора,

тому в багатьох випадках обмежуються графічною залежністю $1/t_{\text{інд}} - C$, за якою знаходять концентрацію визначуваної речовини. Одним з нечисленних прикладів реакції такого типу може бути реакція індукованого осадження $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, зумовленого невеликими концентраціями іонів Zn^{2+} . Утворення аналогічної сполуки цинку прискорює появу синього осаду тетрароданомеркуріату кобальту. Час появи цього осаду після додавання розчину цинку оберненопропорційний до його концентрації. Мінімально визначувана концентрація цинку 1 мкг/мл.

Некаталітичні реакції з вимірюваною швидкістю застосовують для визначення порівняно великих концентрацій органічних і неорганічних речовин та близьких за хімічними властивостями компонентів у сумішах. Найліпші результати можна отримати в аналізованні сумішей органічних речовин – вуглеводів, амінів, спиртів, а також сумішей іонів лужноземельних і рідкісноземельних металів. Прикладами визначення індивідуальних речовин з використанням некаталітичних реакцій є визначення іона SiO_3^{2-} – за реакцією відновлення гідросульфідом; іона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в реакції розкладання його кислотою; іонів SO_3^{2-} та JO_3^- – за реакцією між ними в кислому середовищі. Концентрацію компонентів у другому і третьому випадках знаходять за тривалістю індукційного періоду.

5.4 Чутливість кінетичних методів аналізування

Кінетичні методи аналізування належать до найчутливіших методів. Це передусім стосується каталітичних реакцій, в яких ефективність каталізатора може бути великою у перетворенні індикаторної речовини (кількість циклів каталізатора може досягати значень $10^6 \dots 10^8$ за одиницю часу). З кінетичного рівняння каталітичної реакції для початкової швидкості маємо:

$$V = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \eta \Pi_C C_{\text{кат}} + \eta_0 \Pi_C,$$

де η , η_0 – константи швидкості каталітичної та некаталітичної реакції відповідно;

Π_C – добуток концентрацій чи інша функція учасників реакції, крім каталізатора;

$C_{\text{кат}}$ – концентрація каталізатора.

Чутливість визначення каталізатора визначатимемо:

– способом вимірювання швидкості реакції (швидкості нагромадження продукту реакції $\Delta X/\Delta t$);

– ефективністю каталізатора (кількістю циклів N_k), яку можна оцінити за рівнянням

$$N_k = \frac{\Delta X}{\Delta t \cdot C_{\text{кат}}} = \eta P_C;$$

– вкладом некаталітичної реакції в загальну швидкість. Якщо некаталітична реакція несуттєва, то одержимо:

$$C_{\text{кат,мін}} = \frac{\Delta X_{\text{мін}}}{\Delta t_{\text{макс}} \cdot N_{k,\text{макс}} \cdot P_{C,\text{макс}}} = \frac{10^{-7}}{10 \cdot 10^8},$$

де 10^{-7} М – мінімальна визначувана концентрація індикаторної речовини;

$\Delta t = 10$ хв, $N_k = 10^8 \cdot \text{хв}^{-1}$, $P_C = 1$. Використовуючи графічний спосіб визначення т.е., методом кондуктометричного титрування можна визначати 0,1 моль/л розчини слабких кислот (основ) з $pK < 10$.

Кондуктометрично можна титрувати слабкі протоліти слабкими протолітами. У цьому випадку зміна електропровідності у процесі титрування пов'язана лише зі збільшенням концентрації аніонів кислоти і катіонів основи. Таке титрування можна провести лише за умови $pK_A + pK_B < 12$.

Ця величина практично недосяжна, бо $V_{\text{некат}} \neq 0$ внаслідок забруднення реактивів, посуду й інших причин. Тому для підвищення чутливості першочерговим завданням є зниження величини некаталітичної реакції, оптимізація умов перебігу реакції та підвищення ефективності каталізатора. Як вже зазначалось, одним з шляхів такого підвищення є введення в розчин активаторів каталізатора.

Головний недолік кінетичних методів – низька селективність визначення. Підвищення селективності пов'язане з властивістю системи субстрат – каталізатор. Найсуттєвішими факторами, які визначають її специфіку, є концентрація реагентів, рН і температура. Тут важливими є будова реагентів, координаційна сфера каталізатора, наявність комплексантів. Кислотність середовища визначає стан іонів каталізатора в розчині, комплексоутворення його з субстратом, окиснювачем. Крім того, рН розчину впливає на механізм перебігу реакцій (молекулярний чи радикальний). Температура впливає по-різному на швидкість окремих стадій і реакції в цілому.

Велике значення має координаційне оточення каталізатора, зокрема, природа аніона. Наприклад, Ir і Rh визначають за хемілюмінесцентною реакцією окиснення люмінолу періодатом.

Визначення Rh можливе тільки в середовищі сульфату, бо хлорид рутенію легко гідролізує і втрачає каталітичну активність.

Можлива модифікація субстрату – введенням у молекулу замісників, що впливає на комплексоутворюючу здатність субстрату та редокс-потенціал пари каталізатора. Для визначення Cu(II) , наприклад, селективність забезпечує застосування поліфенолу, де замісники є в *p*-положенні, тоді як визначення Co(II) , Ni(II) вимагає *o*-дифенолу. Селективність визначення можна підвищити підбором субстрату, що змінює редокс-потенціал системи каталізатора. Для аналізу суміші Fe(III) + Mn(II) з трьох субстратів *p*-фенетидину, *o*-толуїдину та метилоранжу (окиснювач H_2O_2) вибирають такі, що окиснюються лише залізом(III) при надлишку Mn(II) . Це метилоранж, з яким визначають Fe(III) в присутності 100-кратного надлишку Mn(II) .

Селективності визначення сприяють маскування заважаючих компонентів та активування каталізатора. Маскуючими агентами є ЕДТА, сульфосаліцилова кислота, триетаноламін, 2-нітроз-1-нафтол та ін. Активатор може бути одночасно і маскуючим агентом. Зрештою, можлива комбінація наведених факторів та з методами розділення – хроматографією, екстракцією і т. п.

Крім того, кінетичні методи характеризуються невисокою відтворюваністю та досить великою похибкою визначення.

Тенденціями в розвитку кінетичних методів є пошук засобів підвищення чутливості та селективності. Передбачається вивчення механізму процесу, що може обмежити дію численних факторів на швидкість реакції. Застосування активування та вивчення механізму дії активаторів сприяє зменшенню нижньої межі визначення. Перспективною виявилася комбінація методів розділення, зокрема екстракції, з наступним кінетичним визначенням речовини в екстракті. Надто мало досліджень у галузі каталітометрії в органічній фазі. Надалі передбачаємо вивчення і застосування каталітичних реакцій у гетерогенних системах, фотоактивування (біохімія) ферментативних реакцій, визначення малих концентрацій органічних речовин. Ширшого застосування набувають інші чутливі методи спостереження за реакцією – флуориметрія, хемілюмінесценція. Важливе місце у розвитку кінетичних методів займають автоматизація аналізування та його комп'ютеризація.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мельничук Д. О. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу : теоретичні основи і методики: *навчальний посібник [для підготовки студентів вищих навчальних закладів]* / [Д. О. Мельничук, С. Д. Мельничук, В. М. Войціцький та ін.] : за ред. акад. Д. О. Мельничука. – Київ : ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.
2. Зінчук В. К. Фізико-хімічні методи аналізу : *навч. посібник* / Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
3. Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз : *підручник [для студентів вищих навчальних закладів]* / В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 284 с.
4. Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу : *[для студ. вищ. навч. закл.]* / [Студеняк Я. І., Воронич О. Г., Сухарева О. Ю., Фершал М. В., Базель Я. Р.]. – Ужгород, 2014. – 129 с.
5. Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа / Юинг Д.; *пер. с англ.* – М. : Мир, 1989. – 608 с.
6. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : *навч. посібник* / [Т. А. Пальчевська, А. П. Строкань, Г. В. Тарасенко та ін.]. – Київ : КНУТД, 2013. – 237 с.
7. Аналітична хімія : *навч. посібник* / [за заг. ред. проф. В. В. Болотова]. – Х. : Основа, Вид-во НФАУ, 2000. – 432 с.
8. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. – М. : Высш.шк., 1991.
9. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Калабіна Л. В. – Київ : Либідь, 1996.
10. Органическая химия. Идентификация органических соединений. Практикум : *учеб. пособие [для студентов химико-технологических специальностей]* / [С. Г. Михалёнок и др.]. – Минск : БГТУ, 2011. – 162 с.
11. Бикова А. С. Ідентифікація органічних сполук : *навч.-методичний посібник* / А. С. Бикова. – Харків : ХДПУ, 2000 – 77 с.

Навчальне видання

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУВАННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Конспект лекцій

**для здобувачів освіти першого (бакалаврського) рівня
за освітньо-професійною програмою
«Хімія харчових продуктів»**

Укладачі: ЮСІНА Ганна Леонідівна;
АВДЄЄНКО Анатолій Петрович.

За авторською редакцією

Корегування і комп'ютерне верстання І. І. Дьякова

53/2023. Формат 60 × 84/16. Ум. друк. арк. 18,6.
Обл.-вид. арк. 15,16. Тираж 50 пр. Зам. №.

Видавець і виготівник
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 1633 від 24.12.2003