

НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ О.О. БОГОМОЛЬЦЯ

КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ, ФІЗИЧНОЇ ТА
КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

для студентів
фармацевтичного факультету

ДОДАТОК
ДО
МЕТОДИЧНИЙ
ПОСІБНИК
ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ
МЕТОДИ

2023

УКЛАДАЧІ:

Зайцева Г.М.	зав. кафедри
Гождзінський С.М.	доцент
Рева Т.Д.	професорка
Чхало О.М.	доцентка
Пушкарьова Я.М.	доцентка

"ЗАТВЕРДЖЕНО"

на засіданні ЦМК зі спеціальності
226"Фармація, промислова фармація"

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Інструментальні методи аналізу одержали назву завдяки застосуванню відповідних інструментів. За визначенням IUPAC (Міжнародного Союзу чистої та прикладної хімії), інструментом називають *пристрій, який використовують для спостереження певного об'єкта, вимірювання або для повідомлення даних про його стан; пристрій заміняє дії людини, доповнює, облагороджує або збільшує її можливості.*

В інструментальних методах аналізу як інструменти застосовують різного типу прилади, призначені для проведення основних процедур аналізу, вимірювання фізичних і фізико-хімічних властивостей речовин, а також для реєстрації результатів вимірювання. За рахунок сучасних комп'ютеризованих приладів чутливість аналізу може бути істотно підвищена. Багато фізико-хімічних властивостей специфічні. Інструментальні методи дозволяють автоматизувати процес аналізу.

Всі інструментальні (фізичні і фізико-хімічні) методи засновані на вимірюванні відповідних фізичних величин, які характеризують визначувану речовину в об'єкті, що аналізується, (в аналізованому об'єкті).

Вимірювана в ході аналізу фізична величина, що функціонально зв'язана з умістом визначуваної речовини X в аналізованому об'єкті, називається аналітичним сигналом.

Для кожного інструментального методу використовують відповідний аналітичний сигнал. У таблиці 1 наведені приклади аналітичних сигналів і відповідних їм методів, що відносяться до двох найважливіших груп – до *електрохімічних* методів та *оптичних* методів аналізу. До цих же груп відносять і деякі інші методи, не показані в таблиці. Наприклад, до числа оптичних методів відносять люмінесцентний, атомно-абсорбційні й інші спектроскопічні методи, нефелометрію, турбідиметрію і поляриметрію.

Крім електрохімічних та оптичних методів відомі й інші групи методів. Так, наприклад, методи, у яких вимірюють радіоактивність, відносять до *ядерно-фізичних* методів. Використовують *мас-спектрометричні методи*, *термічні* методи тощо. Ця класифікація умовна і не є єдино можливою.

Залежність аналітичного сигналу від умісту визначуваної речовини X називають *градувальною функцією*. Її записують як рівняння виду $I = f(C)$. У цьому рівнянні символом C позначають уміст визначуваної речовини X , який може бути виражений в різних одиницях, наприклад одиницях кількості речовини (моль), одиницях маси (г, кг), одиницях молярної концентрації (моль/дм³). Ці одиниці прямо пропорційні одна одній. Величину аналітичного сигналу в загальному випадку позначають символом I , хоча в окремих методах використовують специфічні позначення (див. табл. 1). У кожному методі градувальні функції однотипні, але точний вигляд градувальної функції для конкретної методики залежить від природи визначуваної речовини X та умов вимірювання сигналу. Так, у всіх варіантах рефрактометричного аналізу аналітичним сигналом є показник заломлення світлового променя (n), що лінійно залежить від умісту X в досліджуваному розчині ($I = n = a + k \cdot C$). Це означає, що при рефрактометричному визначенні будь-якої речовини градувальний графік прямолінійний, але не проходить через початок координат (мал. 1). Чисельні ж значення констант

a і k залежать від того, який компонент визначають і в яких умовах (розчинник, температура, довжина хвилі) вимірюють показник заломлення.

Таблиця 1

Приклади інструментальних методів аналізу

Електрохімічні методи	Аналітичний сигнал		Вид градувальної функції
	Первинний, I	Вторинний, I^*	
Кондуктометрія	Електричний опір, R	Електрична провідність, L	$L = a + kC$
Потенціометрія	Е.Р.С. електрохімічної комірки, ΔE	Потенціал електрода, E	$E = a + b \lg C$
Вольтамперометрія	Сила струму, i	Граничний дифузійний струм, i_d	$i_d = kC$
Кулонометрія	Кількість електрики, Q		$Q = k m_X$
Електрогравіметрія	Маса продукту електролізу, m		$m = kC$

Оптичні методи	Аналітичний сигнал		Вид градувальної функції
	Первинний, I	Вторинний, I^*	
Атомно-емісійний спектральний аналіз	Фотострум, i ; відносне почорніння, ΔS		$i = a C^b$ $\Delta S = a + k \lg C$
Спектрофотометрія	Оптична густина, D		$D = \varepsilon l C$
Рефрактометрія	Показник заломлення, n	$\Delta n = n - n_0$	$n = n_0 + kC$ $\Delta n = kC$

У багатьох методах залежність сигналу від концентрації описується нелінійними функціями, наприклад, у люмінесцентному аналізі це показникова функція ($I = kC^n$), у потенціометрії – логарифмічна функція ($E = E_0 + k \lg C$) і т.д. Незважаючи на вказані відмінності, всі градувальні функції схожі тим, що в міру зростання величини C (уміст визначуваної речовини X) величина сигналу змінюється безперервно, а кожному значенню C відповідає тільки одне значення I .

Градувальні функції встановлюють дослідним шляхом, використовуючи стандартні зразки порівняння (еталони), які містять різні точно відомі кількості визначуваної речовини X . Дані, отримані в результаті вимірювання сигналу з кожного еталону, дозволяють представити градувальну функцію у вигляді таблиці, графіка або алгебраїчної формули. Якщо тепер виміряти тим же приладом аналітичний сигнал

досліджуваної проби за тих же умов, що і сигнал еталона, то за величиною такого сигналу можна буде визначити вміст X у досліджуваній пробі за допомогою градувальної функції.

Найпростіше розрахувати результат аналізу, якщо сигнал I прямо пропорційний вмістові визначуваної речовини X . Якщо ж такої пропорційної залежності не існує, то безпосередньо вимірюваний (первинний) аналітичний сигнал I перетворюють у вторинний аналітичний сигнал I^* . Вибирають такий спосіб перетворення, щоб для вторинного аналітичного сигналу I^* була прямо пропорційна залежність від вмісту визначуваної речовини X . Так, наприклад, електричний опір розчину (R) певним чином зв'язаний з концентрацією розчиненого електроліту (C). Опір аналізованого розчину легко виміряти, але використовувати R як аналітичний сигнал незручно, тому що при зростанні C величина R зменшується, причому нелінійно. Тому в кондуктометричному аналізі вторинним сигналом є електропровідність розчину L , яка зворотна опору. L пропорційно зростає в міру росту концентрації розчиненого сильного електроліту. Крім того, із усіх значень L , отриманих для однотипних розчинів з різною концентрацією X , можна відняти ту саму величину L_0 – електропровідність розчину, що не містить X . «Виправлена» величина електропровідності $L^* = L - L_0$ не просто лінійно залежить від концентрації X , а прямо пропорційна концентрації електроліту в розчині, тобто $L^* = kC$. Такий прийом називається вирахуванням фону. В інструментальних методах його використовують дуже часто. Багато приладів перед початком вимірювання настроюють так, щоб вони відразу ж показували виправлений сигнал, прямо пропорційний C . Шкалу такого приладу можна проградувати прямо в одиницях концентрації.

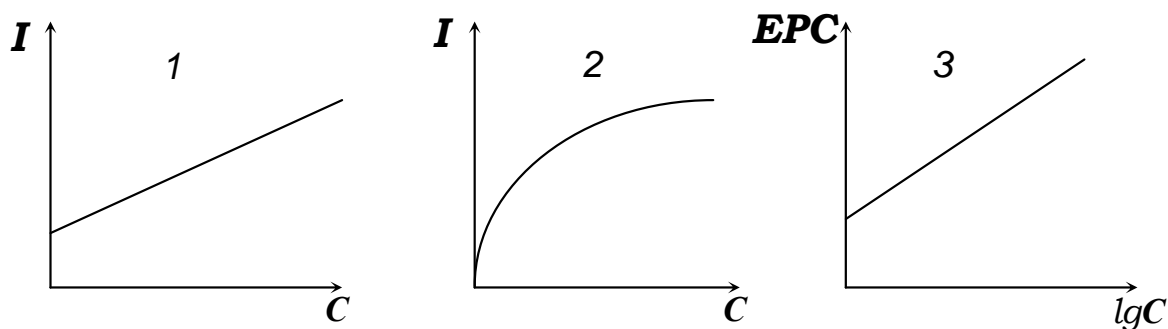


Рис. 1.1. Типові градувальні графіки для деяких інструментальних методів: 1 – рефрактометрія; 2 – люмінесцентний аналіз; 3 – потенціометрія

Іноді для забезпечення лінійності градувальних графіків перетворюють не ординату, а абсцису. Наприклад, у потенціометричному аналізі відкладають по горизонтальній осі не вміст X , а його логарифм. А в деяких варіантах спектрального аналізу проводять подвійне перетворення – логарифмують і сигнал, і концентрацію, а потім будують прямолінійну графічну залежність lgI від lgC .

1. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Оптичні методи аналізу засновані на вимірюванні оптичних властивостей речовини (випромінювання, поглинання, розсіювання,

відбиття, заломлення, поляризація світла), що проявляються при взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

Класифікація оптичних методів аналізу

Оптичні методи аналізу класифікують за різними ознаками. Найбільш розповсюдженою є наступний розподіл оптичних методів.

Атомно-абсорбційний аналіз. В основі методу лежить вимірювання поглинання монохроматичного випромінювання атомами визначуваної речовини в газовій фазі після атомізації речовини.

Емісійний спектральний аналіз. В основі методу лежить вимірювання інтенсивності світла, випромінюваного речовиною (найчастіше — атомами або іонами) при енергетичному збудженні, наприклад, у плазмі електричного розряду.

Полум'яна фотометрія. Заснована на використанні газового полум'я як джерела енергетичного збудження випромінювання.

Молекулярний абсорбційний аналіз. В основі методу лежить вимірювання світлопоглинання молекулами або іонами досліджуваної речовини.

Люмінесцентний аналіз. В основі методу лежить вимірювання інтенсивності випромінювання люмінесценції, тобто випромінювання речовиною під впливом різних видів збудження.

Спектральний аналіз з використанням ефекту комбінаційного розсіювання світла (раман-ефекту). Заснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання при явищі комбінаційного розсіювання світла.

Нефелометричний аналіз. Заснований на вимірюванні розсіювання світла частинками дисперсної системи (середовища).

Турбідиметричний аналіз. Заснований на вимірюванні ослаблення інтенсивності випромінювання при його проходженні через дисперсне середовище.

Рефрактометричний аналіз. Заснований на вимірюванні показників світлозаломлення речовин.

Інтерферометричний аналіз. Заснований на вивченні явища інтерференції світла.

Поляриметричний аналіз. Заснований на вимірюванні величини оптичного обертання — кута обертання площини поляризації світла оптично активними речовинами.

Колір і спектр

Спектр поглинання речовини у видимій області ($\approx 400 - 760$ нм) і його колір, що сприймається людським оком, зв'язані між собою.

Колір — властивість світла викликати певне зорове відчуття людини у відповідності до спектрального складу світла, що відбивається або випромінюється речовиною.

Сприйняття кольору визначається особливістю зору людини, і залежить від спектрального складу випромінювання, що діє на сітчасту оболонку ока, і від чутливості ока до випромінювання з різною довжиною хвилі. Окремі вузькі ділянки спектра видимого випромінювання дають відчуття семи основних кольорів (червоний, жовтогарячий, жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий) і безлічі різних відтінків між ними.

Таблиця 1.1. Основні кольори видимого спектра

Основний колір	Довжина хвилі, нм
Червоний	760 – 650
Жовтогарячий (оранжевий)	650 – 600
Жовтий	600 – 560
Зелений	560 – 490
Блакитний (голубий)	490 – 450
Синій	450 – 420
Фіолетовий	420 – 400

Спектральний склад випромінювання, що пройшло через прозоре поглинаюче середовище, змінюється внаслідок того, що частина світлової енергії з тією або іншою довжиною хвилі поглинається середовищем. Оскільки різні речовини вибірково (селективно) поглинають світло тільки певної області спектра, то і спектральний склад світла, що пройшло через різні прозорі речовини, виявляється неоднаковим. Людським оком це сприймається як певний колір (забарвлення) речовини.

У таблиці 1.1 наведено довжини хвиль електромагнітного випромінювання, що приблизно відповідають різним кольорам у видимій області спектра.

Наведені в таблиці 1.1 межі довжини хвилі між основними кольорами спектра дещо умовні, бо різкий перехід від одного кольору до іншого не спостерігається; існує багато відтінків кольорів. Тому різні автори наводять різні дані межі довжин хвиль семи основних кольорів видимого спектра, які неістотно відрізняються

Колір речовини обумовлюється поглинанням лише певної частини спектра світла. Тому колір речовини завжди є додатковим до кольору поглиненого випромінювання, наприклад, якщо поглинається синя частина спектра, то речовина має жовте забарвлення.

У табл. 1.2 представлені кольори поглиненого випромінювання і додаткові кольори з урахуванням деяких відтінків кольорів. Межі інтервалів довжин хвиль різних основних кольорів і відтінків кольорів у табл. 1.2, так само, як і в табл. 1.1, умовні, оскільки з урахуванням відтінків кольори плавно змінюються.

Таблиця 1.2. Поглинені кольори і додаткові кольори видимого спектра

Інтервал довжин хвиль поглиненого світла, нм	Колір поглиненої частини спектра	Додатковий колір (забарвлення поглинаючого середовища)
760—730	пурпурний	зелений
730—605	червоний	синьо-зелений
605—595	жовтогарячий	зеленувато-синій
595—580	жовтий	синій
580—560	жовто-зелений	фіолетовий
560—500	зелений	пурпурний
500 - 490	синьо-зелений	червоний
490—480	зеленувато-синій	жовтогарячий
480—435	синій	жовтий
435—400	фіолетовий	жовто-зелений

Зміну кольору в послідовності жовтий → жовтогарячий → червоний → пурпурний → синій → синьо-зелений називають

«поглибленням кольору» (забарвлення). Зміну кольору речовини в зворотному напрямку називають «підвищенням кольору» (забарвлення).

При проведенні кількісного аналізу оптичними методами часто мають справу з безбарвними розчинами, які майже не поглинають видиме світло. У таких випадках до розчину, що аналізують, додають реагент, який з визначуваною речовиною утворює забарвлену сполуку. проводять фотометричну реакцію, в результаті якої безбарвна речовина перетворюється у забарвлені продукти реакції.

Так, наприклад, аквакомплекси заліза(III) у водному розчині мають лише слабо-жовте забарвлення. Якщо ж до розчину, що містить катіони Fe^{3+} , додати розчин, що містить NH_4SCN (роданід амонію) то утворюються інтенсивно забарвлені роданідні комплекси заліза(III), червоного кольору.

Інтенсивність забарвлення червоного кольору залежить від концентрації роданідних комплексів заліза(III), а отже й від кількості катіонів Fe^{3+} у розчині, що був взятий для аналізу.

Основний закон світлопоглинання

В основі фотометричних вимірювань і розрахунків (тобто вимірювань і розрахунків інтенсивності світлового випромінювання) лежить основний закон світлопоглинання, який одержав назву “закон Бугера – Ламберта – Бера”:

Інтенсивність поглинання світла розчинами речовини пропорційна їх концентрації C і товщині поглинаючого шару l :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K \cdot C \cdot l \text{ або } A = K \cdot C \cdot l$$

де: K — коефіцієнт пропорційності;

C — концентрація речовини у розчині;

l — товщина шару розчину, через який проходить світло.

Коефіцієнт пропорційності K являє собою поглинання розчину при його концентрації й товщині, рівних одиниці, і є характерним параметром для кожної речовини.

Якщо концентрація розчину виражена в моль/л, то коефіцієнт пропорційності K (**показник поглинання**) чисельно характеризує поглинання розчину, що містить 1 моль/л речовини, при товщині шару, рівній 1см. У цьому випадку показник поглинання називають **молярним поглинанням** або **молярним показником поглинання** і позначають ϵ .

При позначенні концентрації розчину у відсотках поглинання розчину називають **питомим поглинанням** або **питомим показником поглинання**.

Питомий показник поглинання $E_{1\text{см}}^{1\%}$ чисельно дорівнює поглинанню розчину, що містить 1% речовини, при товщині шару, рівній 1см.

Закон Бугера справедливий тільки для строго монохроматичного випромінювання. Графічно залежність поглинання від концентрації (при інших постійних умовах) має вигляд прямої лінії, що виходить із початку осей координат. В аналітичній практиці при проведенні фотометричних вимірювань необхідно перевіряти дотримання закону Бугера. Якщо закон Бугера дотримується, то графічне зображення залежності поглинання від концентрації має вигляд прямої лінії. У випадку відхилень прямолінійна

залежність спотворюється. Закон Бугера може не виконуватись у наступних випадках:

1. При зміщеннях хімічної рівноваги в системі під впливом зміни температури, іонної сили, рН тощо. Зміщення хімічної рівноваги викликає відповідну зміну концентрації поглинаючої форми речовини. Найбільш частою причиною зміщень хімічної рівноваги є руйнування малостійких комплексів при розведенні розчинів.

2. При використанні поліхроматичного випромінювання (у фотоколориметрі), тому що закон Бугера справедливий тільки для строго монохроматичного випромінювання.

3 При зміні показника заломлення середовища, яке поглинає світло. Показник заломлення міняється при значних змінах концентрації визначаємого компонента. Це явище спостерігається у випадку фотометричних визначень концентрованих розчинів речовин, що мають мале молярне поглинання.

4. Внаслідок появи помилки вимірювального приладу, яка найчастіше обумовлена нелінійністю залежності струму фотоелементів від інтенсивності світлового потоку при малих (менше 0,1) і дуже великих (більше 1,5) значеннях поглинання розчину.

Позначення й терміни для характеристики поглинання світла

Таблиця 1.3. Формули й позначення, для характеристики поглинання світла

Позначення	Назва	Формула для розрахунків
D , іноді D_λ . (вітчизняна й інша література) A (absorbance) E (extinction)	Оптична густина (іноді — оптична густина при позначеній довжині хвилі у нм, наприклад, D₅₈₀)	$lg \frac{I_0}{I}$
% T (transmission)	Пропускання, %	$\frac{I}{I_0} 100\%$
% A (absorbance)	Поглинання, %	$\frac{I_0 - I}{I_0} 100\%$
ε	Молярний коефіцієнт поглинання світла (погашення, екстинкції)	$\epsilon = \frac{D}{C \cdot b}$
C	Концентрація, моль/л	
b	Товщина шару, см	

У процесі розвитку методів фотометрії було запропоновано багато різних термінів і позначень для характеристики поглинання світла. Нерідко фізичне поняття, що має точно визначений зміст, виражається різними термінами і навпаки — той самий термін застосовується для різних фізичних понять. Загальноприйнятої термінології дотепер немає; це варто мати на увазі при роботі з літературою.

У таблиці 1.3 приводиться термінологія, що рекомендована міжнародною комісією зі спектроскопії при Міжнародному Союзі чистої й прикладної хімії (IUPAC). Для позначення оптичної густини взято літеру D, як це прийнято у вітчизняній літературі й у більшості іноземних журналів.

Величини пропускання (%T) або поглинання (%A) застосовують у фотометрії рідко, тому що їх залежність від концентрації більш складна в порівнянні із залежністю D від C.

КОЛОРИМЕТРІЯ ТА ФОТОКОЛОРИМЕТРІЯ

Це методи, засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання,

У методі колориметрії визначення інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин речовини, здійснюють візуальними способами, шляхом порівняння з інтенсивністю світлового потоку, що пройшов через стандартний розчин. Таке порівняння інтенсивностей світлових потоків здійснюють:

- a) методом стандартних серій,
- b) методом зрівнювання забарвлень,
- c) методом розведення.

У методі **стандартних серій** інтенсивність забарвлення аналізованого розчину речовини порівнюється з інтенсивністю забарвлення стандартних розчинів різних концентрацій. За законом Бугера – Ламберта – Бера при рівності концентрацій розчинів їхні поглинання рівні (за інших однакових умов), тому інтенсивності забарвлення розчинів однакові. При проведенні аналізу цим методом готують стандартний розчин речовини з точно відомою концентрацією визначуваної речовини. З нього методом розведень готують серію стандартних розчинів із різними відомими концентраціями. В однакові пробірки наливають однакові об'єми стандартних розчинів і в таку ж пробірку наливають такий же об'єм аналізованого розчину. Розміщують на білому фоні пробірки і візуально порівнюють інтенсивності аналізованого розчину та стандартних розчинів. Якщо забарвлення визначуваного розчину й одного із стандартного розчину однакові, то і концентрації розчинів рівні. Метод стандартних серій використовується при визначенні деяких домішок у фармацевтичних препаратах.

Метод зрівнювання забарвлень виконують на спеціальних приладах — на колориметрах. У цьому методі використовують залежність між інтенсивністю забарвлення й товщиною шару. Якщо порівнювати два розчини речовини з різною концентрацією C_1 і C_2 , то при рівності оптичної густини добуток концентрації C_1 на товщину шару b_1 одного розчину дорівнює добутку концентрації C_2 на товщину шару b_2 другого розчину:

$$C_1 \cdot b_1 = C_2 \cdot b_2$$

Найпростіший колориметр Дюбоска, що працює за методом зрівнювання, містить два скляних циліндри, що можуть опускатися в стаканчики з розчинами — стандартним і аналізованим.

Після зрівнювання визначають по шкалі товщину шару розчину в кожному стаканчику і розраховують концентрацію аналізованого розчину. Точність методу зрівнювання забарвлень невисока і знаходиться в межах 5 — 10 %.

У методі розведення аналізований розчин розбавляють у мірному циліндрі розчинником доти, поки інтенсивність забарвлення розчину не зрівняється із забарвленням стандартного розчину, налитого в циліндр із таким само діаметром. У цьому методі справедлива рівність:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

де: C_1 — концентрація стандартного розчину; V_1 — об'єм стандартного розчину; C_2 — концентрація аналізованого розчину; V_2 — об'єм аналізованого розчину.

Знаючи об'єми стандартного розчину і досліджуваного розчину, а також концентрацію стандартного розчину, розраховують концентрацію досліджуваного розчину за формулою:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$$

Візуальний спосіб вимірювання інтенсивності світлового потоку використовується також у фотометрах. У фотометрах світлові потоки зрівнюють не за допомогою зміни товщини шару розчину або розведення, а шляхом перекривання частини світлового потоку. Перекривання частини світлового потоку здійснюють за допомогою діафрагми або оптичного клина. Інтенсивність світлових потоків зрівнюють за допомогою діафрагми, яка сполучена з відліковим барабаном. По числу поділок відлікового барабана визначають концентрацію розчину. При розрахунках тут, звичайно, використовують калібрувальні графіки. Колориметричний аналіз використовують при проведенні аналізів, що не вимагають високої точності. У біохімії цим методом, наприклад, визначають уміст гемоглобіну в крові. У фармації за допомогою колориметрії визначають деякі домішки в лікарських препаратах (залізо, важкі метали тощо).

Фотоелектроколориметрія

У фотоелектроколориметрах вимірювання інтенсивності світлових потоків проводять за допомогою фотоелементів. Застосування фотоелементів дозволило підвищити чутливість і точність фотометричного аналізу. У фотоелектроколориметрії для роботи використовують спеціальні прилади — фотоелектроколориметри.

Фотоелектроколориметр сконструйовано таким чином, що при вимірюванні прилад фіксує одиниці поглинання аналізованого розчину. Найбільше поширення одержали фотоелектроколориметри, що працюють за двопробеневою схемою.

Світло від лампи розжарювання (або ртутно-кварцової лампи) за допомогою двох дзеркал поділяється на два рівнобіжних світлових потоки однакової інтенсивності. Кожен світловий потік проходить через світлофільтр, кювету із розчином речовини або розчинником (розчином порівняння) і попадає на фотоелемент. Електричний струм фотоелементів надходить на вимірювальний прилад, де фіксується різниця електричних струмів. Інтенсивність світлових потоків зрівнюють за допомогою оптичних клинів, зв'язаних із відліковим барабаном, який має шкалу. У момент рівності світлових потоків на шкалі відлікового барабана відраховують поглинання розчину.

Визначення концентрації розчинів на фотоелектроколориметрах роблять звичайно, за допомогою калібрувального графіка, методом добавок або методом порівняння. При побудові калібрувального графіка попередньо

з'ясовують підпорядкування змін поглинання закону Бугера. Чутливість фотометричних визначень відповідно до закону Бугера залежить від величини молярного поглинання речовини. Керуючись кольором і величиною молярного поглинання, підбирають максимум поглинання (світлофільтр).

Фотоелектроколориметричний аналіз має високу чутливість (до 10^{-7} моль/л), відтворюваність, вибірковість, простий у виконанні, завдяки чому одержав широке поширення.

Спектрофотометрія

В аналітичній хімії широко використовується графічний зв'язок між оптичним поглинанням розчину й довжиною хвилі світлового потоку. Ця залежність називається *спектром поглинання* речовини. Розрізняють спектри поглинання в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра.

Виникнення спектрів поглинання в УФ і видимій спектра пояснюється здатністю електронів на деяких орбіталях поглинати кванти світла і переходити на більш високі енергетичні рівні. Тому часто такі спектри називають електронними. В ІЧ-області кванти світла поглинають окремі функціональні групи, атоми, які при цьому змінюють енергетичні рівні своїх коливальних і обертальних рухів. Тому ІЧ-спектри називають молекулярними (коливальними й обертальними).

Спектр поглинання речовини, як правило, має максимум поглинання, якщо в речовині є кілька максимумів, між ними спостерігаються мінімуми поглинання. Форма максимуму поглинання речовини описується законом нормального розподілу Гауса.

Підпорядкування форми максимуму поглинання закону нормального розподілу пояснюється здатністю молекул речовини в силу різних причин (температура й ін.) знаходитися в різних енергетичних станах, що коливаються біля середнього основного стану.

Кожен максимум поглинання в спектрі речовини описується трьома величинами — частотою ν світлової хвилі, що відповідає максимуму, величиною молярного поглинання ϵ_{\max} і шириною смуги поглинання 2σ . Ці три характеристики є важливими при проведенні спектрофотометричного аналізу.

Фотометричному визначенню піддають речовини, що мають функціональні групи, що поглинають у тій або іншій області спектра. Якщо ж речовини не мають хромофорних груп, то в цьому випадку проводять хімічну реакцію, у результаті якої одержують забарвлений продукт, що піддається фотометричному визначенню. Такі реакції називають **фотометричними**. Якщо продукт реакції розчинний у воді, фотометрують водні розчини. У випадку поганої розчинності у воді (і для цілей очищення від домішок) застосовують екстракційно-фотометричний аналіз. Визначувану речовину або її комплекс екстрагують придатним органічним розчинником і потім отриманий розчин фотометрують.

НЕФЕЛОМЕТРІЯ, ТУРБІДИМЕТРІЯ

(методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного або пропущеного суспензією речовини)

Ці методи не відносяться до фотометричного аналізу, оскільки в них аналітичний сигнал створюється не молекулами розчиненої речовини, що

знаходяться в істинному розчині, а набагато більш великими частинками, що знаходяться в зваженому стані. Дані методи застосовуються для аналізу неоднорідних середовищ — емульсій, суспензій, а також мутних колоїдних розчинів.

Турбідиметрія заснована на вимірюванні поглинання світла частинками дисперсної фази, а нефелометрія — на вимірюванні інтенсивності світла, *розсіяного* такими частинками. Ці методи (особливо турбідиметрія) мають багато спільного з фотометричним аналізом і часто розглядаються як його особливі різновиди. Так, у турбідиметрії при вимірюванні аналітичного сигналу використовують звичайні фотоелектроколориметри. Вимірювану величину, аналогічну оптичній густині, називають *мутністю*. Зв'язок мутності з концентрацією зважених частинок описує рівняння, аналогічне рівнянню Бугера–Ламберта–Бера.

Нефелометричні вимірювання ведуть за допомогою нефелометрів. У цих приладах світло від лампи розжарювання падає в кювету з аналізованою пробю (у вигляді суспензії або емульсії) і частково розсіюється. Інтенсивність розсіяного світла вимірюють за допомогою фотоелемента під деяким кутом до вихідного світлового променя, найчастіше під кутом 90°. Інтенсивність розсіяного світла залежить від довжини хвилі падаючого світла, від кута розсіювання, але найбільше сильно — від розмірів і концентрації частинок. За інших постійних умов зв'язок між концентрацією частинок і інтенсивністю розсіяного світла I_r виражається такою формулою:

$$I_r = I_0 \cdot k' \cdot C,$$

де k' — коефіцієнт пропорційності.

Нефелометрію і турбідиметрію використовують для визначення тих іонів X, що не дають забарвлених сполук, але при додаванні реагента-осаджувача утворюють суспензії. Так можна визначати мікрограмові кількості сульфатів, хлоридів, фосфатів і деяких інших іонів. Концентрацію X визначають за графіком. Турбідиметричні вимірювання іноді проводять у титриметричному аналізі. Якщо в ході титрування протікає реакція утворення малорозчинної сполуки (наприклад, AgBr), то мутність титрованого розчину збільшується до ТЕ, а потім не міняється. Таким методом удається визначати броміди навіть при їхній концентрації порядку 10^{-6} моль/л.

Щоб аналітичний сигнал, створюваний частинками, що утворюються, був прямо пропорційний вихідній концентрації X, треба виключити вплив інших факторів. Важче всього домогтися, щоб відтворювалися розміри частинок. Вони залежать не тільки від концентрації X і реагента-осаджувача, але і від способу і швидкості додавання реагенту, від наявності сторонніх електролітів, від рН і температури. Тому нефелометрія і турбідиметрія по точності помітно поступаються звичайним варіантам фотометричного аналізу.

Рефрактометрія. Сутність методу

Рефрактометрія заснована на вимірюванні відносних показників заломлення розчинів. Відносним показником заломлення n_c називають відношення швидкостей світла у повітрі c_n і в даному середовищі c_c :

$$n_c = \frac{c_n}{c_c}.$$

При проходженні через яке-небудь середовище світло як електромагнітне випромінювання взаємодіє з молекулами й атомами речовин і змінює свою швидкість. Найбільшу швидкість світловий промінь має у вакуумі ($c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$). Повітря має більшу оптичну густину в порівнянні з вакуумом, і в ньому світло має меншу швидкість. Абсолютний (стосовно вакууму) показник заломлення повітря $N_n = c_0/c_n = 1,00027$. Для зручності показники заломлення інших речовин вимірюють по відношенню до повітря. Абсолютний показник заломлення N і відносний показник заломлення n зв'язані залежністю:

$$N = 1,00027n.$$

На практиці (із дуже малою похибкою) величину n вважають рівною N і називають показником заломлення. Показник заломлення різний для променів світла різної довжини хвилі. Зміни показника заломлення для променів різної довжини хвилі називають **дисперсією**. Дисперсія зв'язана з будовою речовини середовища. Крім того, показник заломлення залежить від природи речовини, її густини й концентрації, а також від типу розчинника, температури та інших факторів.

При переході променя світла з повітря в будь-яке середовище відбувається зміна його швидкості. Якщо при цьому напрямок променя, що падає, не збігається з нормаллю до межі розподілу середовищ (не перпендикулярний до межі розподілу середовищ), то його напрямок також змінюється. При цьому показник заломлення зв'язаний з кутом падіння α променя і кутом заломлення β променя такою залежністю (для межі повітря — середовище):

$$n_c = \frac{c_n}{c_c} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Кожне середовище має постійний показник заломлення. Тому відношення синусів кутів α і β також є постійною величиною. Кут падіння променя α можна збільшити до його гранично можливого значення (90°). У цьому випадку промінь, що падає, піде уздовж межі поділу середовищ, заломиться й утворить граничний кут заломлення β . Тому що $\sin \alpha = \sin 90 = 1$, одержуємо таке рівняння:

$$n_c = \frac{c_n}{c_c} = \frac{1}{\sin \beta} \quad \text{Або} \quad n_c \cdot \sin \beta = 1.$$

Якщо в якості середовищ використовується не повітря, а будь-яке інше середовище, то для кожного середовища є свій показник заломлення і граничний кут заломлення. У цьому випадку можна записати:

$$n_1 \cdot \sin \beta_1 = n_2 \cdot \sin \beta_2 = 1; \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \beta_2}{\sin \beta_1}$$

Це рівняння характеризує заломлення світлового променя на межі будь-яких двох середовищ.

У рефрактометрах для вимірювання показника заломлення в якості середовищ використовують розчин речовини й оптичне скло. Для скла відомий показник заломлення n_2 . Промінь світла, проходячи между поділу розчин — скло, заломлюється. Задавши для розчину кут падіння β_1 променя рівним 90° ($\sin \beta = \sin 90^\circ = 1$), одержимо рівняння, яке дозволяє вимірювати показник заломлення розчину n_1 за значенням граничного кута заломлення в склі β_2 :

$n_1 = n_2 \cdot \sin \beta_2$ Показник заломлення при інших постійних умовах зв'язаний прямою пропорційною залежністю з концентрацією речовини в розчині і його вимірювання широко використовується в кількісному аналізі.

Показник заломлення позначають з індексом, що показує температуру, при якій було зроблено вимірювання, наприклад, n_D^{20} . Індекс D позначає довжину хвилі лінії D спектра випромінювання натрієвої лампи ($\lambda_D = 589.3 \text{ нм}$). Показник заломлення сильно змінюється з температурою. При роботі з розчинами речовин спочатку вимірюють показник заломлення розчину, потім вимірюють показник заломлення розчинника, який віднімають від показника заломлення розчину.

Способи рефрактометричного визначення концентрації розчиненої речовини.

Розрахунок концентрації речовини за показниками заломлення розчину ведуть кількома способами.

За калібрувальним графіком. Калібрувальний графік будують за результатами вимірювання показників заломлення розчинів із відомою концентрацією речовини. Для визначення концентрації визначуваної речовини вимірюють показник заломлення аналізованого розчину, а потім на графіку за показником заломлення визначають концентрацію визначуваної речовини.

За таблицями. Для багатьох речовин розроблені таблиці, у яких приведені показники заломлення розчинів різних речовин із відомою концентрацією. Для визначення концентрації визначуваної речовини вимірюють показник заломлення аналізованого розчину, потім за таблицями визначають концентрацію визначуваної речовини.

За рефрактометричним фактором. Якщо відомий рефрактометричний фактор, то для розрахунку концентрацій використовують формулу:

$$\omega(X) = \frac{n_p - n_0}{F}$$

де: n_p — показник заломлення розчину; n_0 — показник заломлення розчинника; F — аналітичний рефрактометричний фактор, що показує збільшення показника заломлення при рості концентрації речовини на 1%.

Рефрактометричний фактор F визначають експериментально або за таблицями показників заломлення.

Використання рефрактометрії в аналізі

Рефрактометричний аналіз застосовують для визначення в розчинах багатьох речовин, лікарських препаратів, спирту. Цей метод відрізняється простотою й швидкістю виконання, дешевизною приладів і може застосовуватися для аналізу однокомпонентних, двокомпонентних і трикомпонентних систем. Метод рефрактометрії знайшов широке застосування в аналізі ліків. Недоліком методу є його низька чутливість і точність. Рефрактометричний аналіз застосовується для визначення речовин у розчинах, що мають порівняно високі концентрації (> 1,0 %). Аналіз розчинів меншої концентрації рефрактометричним методом приводить до великих помилок.

2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Теоретичні основи кондуктометричного аналізу

Електропровідність розчинів електролітів.

Як відомо, деякі речовини (кислоти, основи, солі) при розчиненні у воді можуть дисоціювати на *іони* – *катіони* та *аніони*. Такі речовини називають електролітами. Сильні електроліти (деякі кислоти, наприклад HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄; деякі основи, наприклад NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂; маже всі солі) у розчині практично повністю розпадаються на іони. Інші електроліти (електроліти середньої сили, слабкі електроліти) лише частково розпадаються на іони. Для них дисоціація є оборотним процесом, степінь дисоціації залежить від природи речовини і розчинника.

Під дією зовнішнього електричного поля рух іонів набуває направленої характеру. Струм, який виникає, називають *іонним*. Розчини електролітів є *провідниками другого роду*. Якщо для провідників *першого роду* (металів, металічних стопів) електрична провідність зумовлена направленим рухом електронів і не супроводжується хімічними змінами провідника, то проходження постійного струму через провідники другого роду супроводжується хімічними процесами на електродах. При цьому на катоді відбувається відновлення катіонів, на аніоні — відбуваються окислювальні процеси. Тому хімічний склад розчинів електролітів змінюється при проходженні постійного електричного струму. Для того, щоб склад розчину не змінювався, для вимірювання електричної провідності використовують змінний струм з частотою понад 500 Герц і платинові електроди. Швидкості направленої руху іонів відносно невеликі, тому в змінному електричному полі іони здійснюють лише коливальні рухи і не встигають розряджатись на електродах.

На практиці вимірюють електричний опір (**R**) розчину, а потім розраховують його електричну провідність (**L**):

$$L = \frac{1}{R}$$

де **L** — електропровідність, Ом⁻¹ або См; **R** — електричний опір, Ом.

Електропровідність розчинів електролітів залежить від концентрації іонів, їх властивостей, природи розчинника та величини напруги прикладеного електричного поля. Всі перераховані параметри, крім концентрації, обумовлюють *рухливість* іонів. Електропровідність електроліту є адитивною величиною, тобто визначається властивостями всіх іонів, які присутні в розчині. Як електропровідність будь-якого типу, іонна електропровідність залежить також від розмірів і форми провідника.

В аналітичній хімії зручніше користуватися величиною *питомої електропровідності*, яку найчастіше позначають грецькою літерою **κ** (капа). Питома електропровідність не залежить від геометричних розмірів електродів. Питома електропровідність – це електропровідність розчину який знаходиться між електродами площею 1м², відстань між електродами 1м. Між питомою електропровідністю **κ** і електричною провідністю **L** є така математична залежність:

$$\kappa = \frac{L \cdot l}{S}$$

де κ (грецька літера «капа») — питома електропровідність; L — електрична провідність розчину; l — відстань між електродами у комірці для вимірювання електропровідності; S — площа електродів у комірці. У міжнародній системі одиниць СІ одиницею вимірювання питомої електропровідності є $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. У розбавлених розчинах сильних електролітів питома електропровідність залежить лише від числа носіїв заряду в одиниці об'єму розчину, тобто від концентрації та рухливості іонів.

Для дослідження природи електролітів у розчинах також використовують **молярну електропровідність** та **еквівалентну електропровідність** (вони розглядаються в курсі фізичної хімії).

В **кондуктометричних методах аналізу** використовують залежність між питомою електропровідністю розчинів електролітів і концентрацією та природою іонів.

Якщо за величиною електропровідності визначають концентрацію речовини у досліджуваному розчині, то такий метод одержав назву «**пряма кондуктометрія**». Якщо за величиною електропровідності визначають к.т.т. (кінцеву точку титрування) під час титрування, то це — «**кондуктометричне титрування**»

У кондуктометрії поряд з одиницями сучасної міжнародної системи СІ застосовують також застарілі одиниці виміру. Зокрема, відстань між електродами вимірюють у см, а їх площу — у см^2 . Тоді змінюється розмірність питомої електропровідності, молярної та еквівалентної електропровідностей.

Пряма кондуктометрія. Приклади застосування

Методи прямої кондуктометрії засновані на тому, що в області розведених і помірно концентрованих розчинів електрична провідність залежить від концентрації всіх іонів у розчині. У зв'язку з відносно близькими значеннями рухливості іонів кондуктометричне вимірювання дозволяє визначити лише загальну концентрацію іонів у розчині. Тому пряму кондуктометрію використовують у випадках, коли потрібно визначити або проконтролювати загальний вміст іонів у досліджуваних об'єктах. Так, наприклад, пряму кондуктометрію використовують для контролю якості дистильованої води, бо навіть незначні домішки солей істотно впливають на електричну провідність. Сучасні апарати для демінералізації води забезпечуються кондуктометричними датчиками для оперативного контролю якості води. Високочастотну безконтактну пряму кондуктометрію використовують для визначення вмісту вологи у зерні, у рослинній сировині тощо.

Кондуктометричне титрування

При кондуктометричному титруванні до аналізованого розчину додають невеликими порціями титрант, перемішують розчин і визначають електричну провідність розчину. При додаванні титранта у результаті взаємодії з визначуваною речовиною змінюється склад іонів у розчині, відповідно змінюється електрична провідність розчину. Будують графік

залежності між електричною провідністю й об'ємом титранта. Крива титрування має перегин у точці еквівалентності.

Характер кривих кондуктометричного титрування залежить від величини рухливості іонів аналізованої речовини й рухливості іонів титранта. Різні іони в розчинах мають різні рухливості. У таблиці 2.1 наведено рухливість деяких іонів. Найбільшу рухливість мають іони H^+ та OH^- . Інші іони мають значно меншу рухливість. Чим вища рухливість іонів, тим більша електрична провідність розчину.

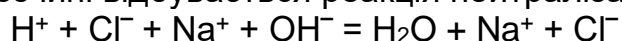
Таблиця 2.1

Катіони	Рухливість	Аніони	Рухливість
H^+	362	OH^-	205
K^+	76	Br^-	81
NH_4^+	76	I^-	80
Ag^+	64	Cl^-	70
Na^+	39	NO_3^-	74
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	66	HCO_3^-	46
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	62	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	83

Типи кривих кондуктометричного титрування

Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою

У випадках титрування сильної кислоти сильною основою або навпаки речовина, яку титрують, і титрант мають іони з високою рухливістю: це іони H^+ сильної кислоти (наприклад HCl) й іони OH^- сильної основи (наприклад $NaOH$). На початку титрування HCl титрантом $NaOH$ у розчині присутні дуже рухливі іони H^+ . Тому розчин має велику питому електропровідність (κ). Під час титрування в розчині відбувається реакція нейтралізації:



У процесі додавання $NaOH$ концентрація іонів H^+ зменшується, тому й електрична провідність розчину падає. У точці еквівалентності електрична провідність розчину мінімальна. При додаванні надлишку $NaOH$ у розчині з'являються вільні іони OH^- , що мають високу рухливість, і електрична провідність розчину знову зростає. Висхідна ділянка кривої титрування має менший кут підйому внаслідок більш низької рухливості іонів OH^- (рис. 2.2)

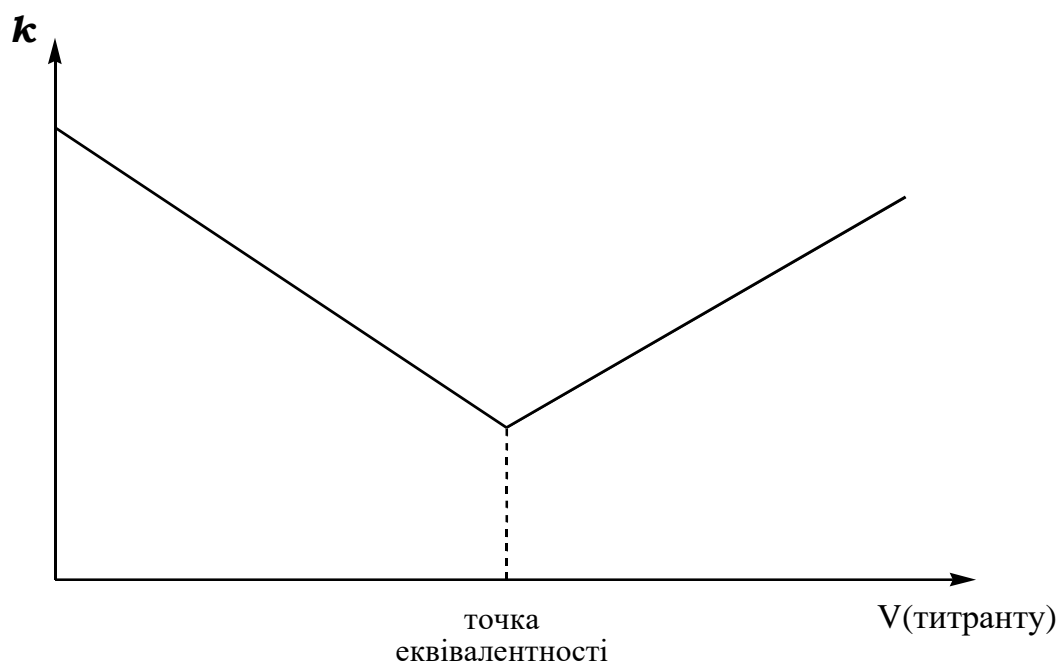
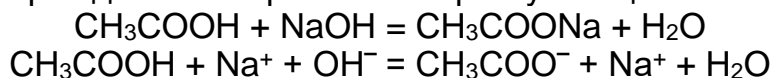


Рис. 2.2. Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою.

Криві кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою

При титруванні слабкої кислоти, наприклад CH_3COOH , розчином NaOH у розчині спочатку присутній слабкий електроліт, який має досить низьку електропровідність. Титрант NaOH реагує з оцтовою кислотою:



У процесі титрування молекули CH_3COOH замінюються іонами CH_3COO^- і Na^+ . Тому електрична провідність розчину поступово зростає (рис. 2.3).

Додавання NaOH після точки еквівалентності обумовлює появу у розчині дуже рухливих іонів OH^- . Тому електропровідність розчину після точки еквівалентності різко зростає.

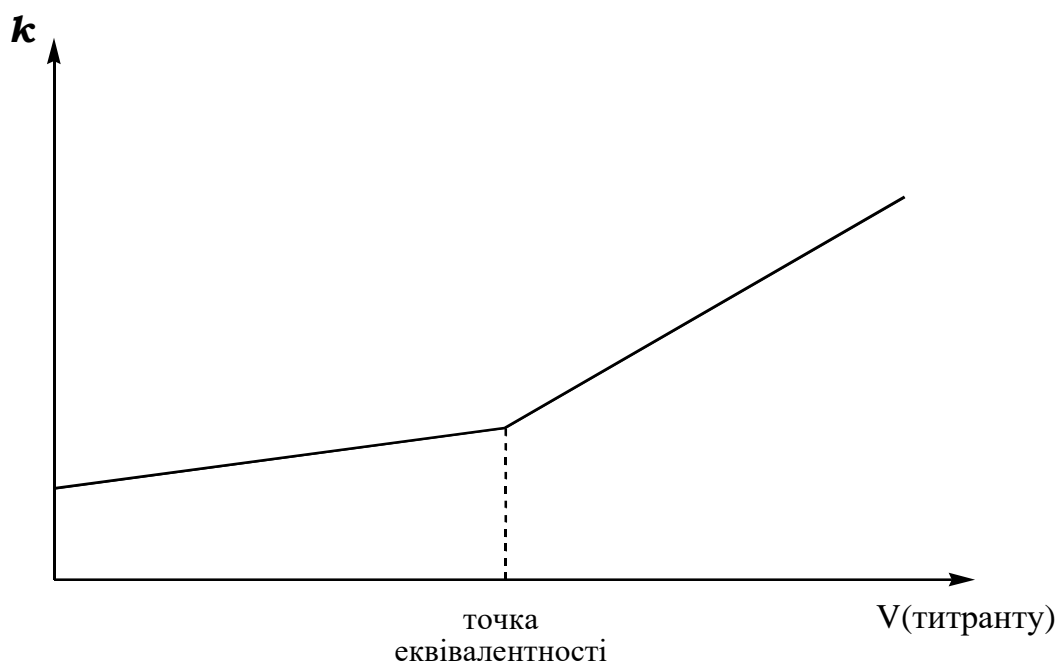
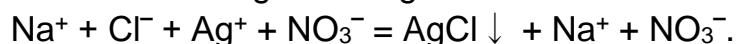
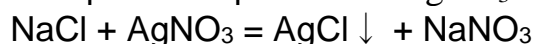


Рис. 2.3. Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою

Крива кондуктометричного титрування NaCl робочим розчином AgNO₃

При титруванні NaCl робочим розчином AgNO₃ відбувається реакція:



В результаті реакції до точки еквівалентності іони хлору в розчині замінюються на іони NO₃⁻, а кількість іонів Na⁺ залишається незмінною. Рухливість іонів Cl⁻ мало відрізняється від рухливості іонів NO₃⁻, тому питома електрична провідність розчину до точки еквівалентності практично не змінюється (рис. 2.4).

Після точки еквівалентності у розчині додатково з'являються надлишкові іони Ag⁺ і NO₃⁻, При збільшенні кількості іонів у розчині зростає електрична провідність розчину, що добре помітно на відріжку кондуктометричної кривої після точки еквівалентності (рис. 2.4).

Форма кривих кондуктометричного титрування в деяких випадках може спотворюватися внаслідок побічних процесів гідролізу, комплексоутворення й інших причин.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг. Відпадає необхідність використання індикаторів. Можна проводити титрування в мутних і забарвлених розчинах. У кондуктометрії можна використовувати практично всі аналітичні реакції, що супроводжуються зміною електропровідності розчину. Метод має підвищену чутливість і дозволяє аналізувати розведені розчини речовин (до 10⁻⁴ моль/л). Точність кондуктометричного титрування знаходиться в межах точності титриметричного аналізу.

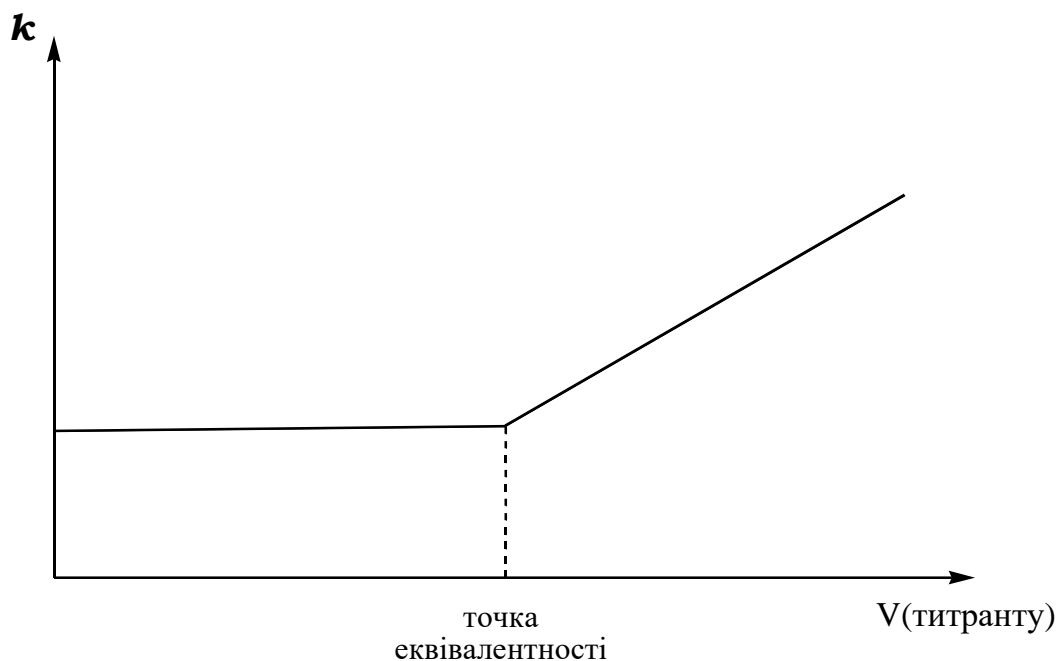


Рис. 2.4. Крива кондуктометричного титрування NaCl робочим розчином AgNO_3 .

Високочастотна кондуктометрія

В останні роки одержала розвиток *високочастотна кондуктометрія*, в якій електроди з розчином не контактують. Це важливо при аналізі агресивних речовин і розчинів у закритих посудинах (ампулах). При високочастотній кондуктометрії електроди накладаються із зовнішнього боку скляної посудини з аналізованим розчином, що виконує роль конденсатора у високочастотному коливальному контурі. Контур увімкнений у радіотехнічний пристрій, що виконує роль генератора коливань і вимірника характеристик комірки.

У високочастотній кондуктометрії концентрацію розчину розраховують за високочастотною провідністю або за ємністю комірки як конденсатора, пластинами якого є електроди, діелектриком — скляні стінки посудини з розчином у посудині. На вказаних залежностях заснований метод високочастотної кондуктометрії. Одержали розвиток два варіанти методу:

- а) пряма високочастотна кондуктометрія;
- б) високочастотне кондуктометричне титрування.

Пряма високочастотна кондуктометрія застосовується для визначення вологості ґрунтів, зерна, деревини, при дослідженні агресивних рідин, для визначення концентрації розчинів у закритих посудинах чи ампулах. При визначенні вологості використовують сильний вплив води, що має високу діелектричну проникність, на ємність комірки як конденсатора.

Високочастотне титрування. При проведенні титрування записують показання приладу і будують криву титрування. У точці еквівалентності спостерігається перегин, зв'язаний з відповідними змінами електропровідності розчину.

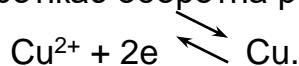
Потенціометричний аналіз. Класифікація варіантів методу потенціометрії. Вибір електродів.

Потенціометричний аналіз (потенціометрія) заснований на вимірюванні ЕРС (електрорушійної сили) і електродних потенціалів. Одержані дані використовують для визначення концентрації аналізованого розчину або для визначення к.т.т. (кінцевої точки титрування).

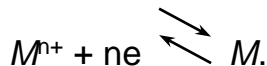
Для потенціометричних вимірювань використовують два електроди: **індикаторний електрод**, потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини в аналізованому розчині, і **електрод порівняння**, потенціал якого в умовах проведення аналізу залишається постійним. Тому величину ЕРС можна розрахувати як різницю реальних потенціалів цих двох електродів.

У потенціометрії використовують електроди наступних типів: електроди першого, електроди другого роду, окисно-відновні електроди, мембранні електроди.

Електроди першого роду — це електроди, оборотні за катіонами. Електроди першого роду містять такі ж катіони, які є в аналізованому розчині, при цьому між електродом і розчином відбувається оборотний процес обміну цими катіонами. Прикладом електрода *першого роду* може бути метал мідь, занурений у розчин солі того ж металу, наприклад CuSO_4 . На поверхні такого електрода протікає оборотна реакція:



Якщо узагальнено відповідний метал позначити M , тоді процес можна записати так:



Потенціал такого електрода першого роду залежить від активності катіонів металу $a(M^{n+})$. Така залежність описується рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(M^{n+}),$$

де: R — універсальна газова стала, що дорівнює $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

T — абсолютна температура;

n — число електронів, що віддаються атомом металу;

F — константа Фарадея, рівна $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$\ln a(M^{n+})$ — натуральний логарифм (\ln) активності (активної молярної концентрації) іонів металу в розчині $a(M^{n+})$;

E° — стандартний електродний потенціал.

Стандартний електродний потенціал E° дорівнює потенціалу електрода, для якого активна молярна концентрація іонів металу в розчині $a(M^{n+})$ дорівнює 1 моль/л. Стандартний електродний потенціал залежить тільки від хімічної активності металу.

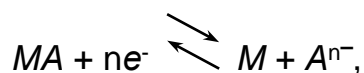
Для малих концентрацій іонів металу в розчині, коли активність катіонів металу $a(M^{n+})$ з незначним наближенням дорівнює їх концентрації $c(M^{n+})$, у рівнянні Нернста можна замінити $a(M^{n+})$ на $c(M^{n+})$:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(M^{n+})$$

Якщо від натурального логарифма ($\ln c$) перейти до десяткового логарифма ($\lg c$) використовуючи відому формулу: $\ln c = 2,303 \lg c$, то для кімнатної температури (298K): $\frac{R \cdot T \cdot 2,303}{F} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{96485} = 0,059$. Тоді рівняння Нернста буде мати такий вигляд:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg c(M^{n+})$$

Електроди другого роду оборотні відносно аніонів. Електрод другого роду — це занурена у розчин солі металічна дротина, поверхня якої покрита малорозчинною сіллю цього ж металу, причому, і малорозчинна сіль, і розчин солі містять однакові аніони. На такому електроді протікає оборотна реакція:



де M — метал; A — аніон.

Потенціал електрода другого роду залежить від активності аніонів. Залежність між потенціалом електрода й активністю аніонів описується рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a(A^{n-})$$

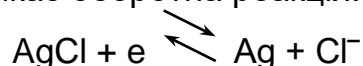
Якщо активність аніонів приблизно дорівнює їх концентрації $c(A^{n-})$, то рівняння Нернста буде мати такий вигляд:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c(A^{n-})$$

Для кімнатної температури:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg c(A^{n-})$$

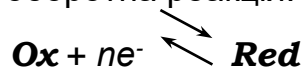
Прикладом електрода другого роду може бути **хлоросрібний електрод**, який складається із зануреної у водний розчин хлориду калію срібної дротини, покритої малорозчинною у воді сіллю AgCl. На хлоросрібному електроді протікає оборотна реакція:



Електроди другого роду стабільні в роботі, тому їх часто використовують як електроди порівняння, здатні стійко підтримувати постійне значення потенціалу. У лабораторній практиці для цього найчастіше використовують стандартний хлоросрібний електрод, який має точно відомий постійний потенціал.

Окисно-відновні електроди складаються з інертного матеріалу (платина, золото), зануреного в розчин, що містить окислену (**Ox**) і відновлену (**Red**) форми даної речовини.

На окисно-відновному електроді, потенціал якого не залежить від активності іонів водню, протікає оборотна реакція:



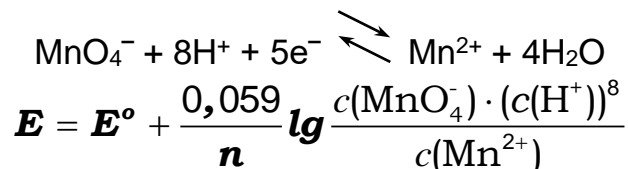
Потенціал такого окисно-відновного електрода залежить від активності окисленої і відновленої форм даної речовини і описується таким рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Для кімнатної температури:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Якщо в електродній реакції беруть участь також іони H^+ , то їх активність (концентрацію) вводять у рівняння Нернста, наприклад, для процесу:



Мембранні (іон-селективні) електроди — це електроди, оборотні відносно певних катіонів або аніонів, які сорбуються мембраною. Потенціал таких електродів залежить від активності тих іонів у розчині, які сорбуються мембраною.

Теорія мембранних іон-селективних електродів розроблена досить докладно (див. підручники з курсу фізичної хімії).

Визначення іонів із застосуванням мембранних іон-селективних електродів називається «**іонометрія**».

Електрохімічна комірка для потенціометричних вимірювань містить два електроди: індикаторний електрод і електрод порівняння. Величина ЕРС, що генерується в електрохімічній комірці, дорівнює різниці між потенціалами електрода порівняння та індикаторного електрода. Оскільки потенціал електрода порівняння в умовах проведення потенціометричного визначення залишається постійним, то ЕРС залежить тільки від потенціалу індикаторного електрода, тобто від активності (концентрації) тих або інших іонів у розчині. На цьому і засноване потенціометричне визначення концентрації даної речовини в аналізованому розчині (**пряма потенціометрія**).

Потенціометричні вимірювання застосовують у титруванні для визначення кінцевої точки титрування (**потенціометричне титрування**). При потенціометричному титруванні не потрібно використовувати індикатори, що змінюють забарвлення поблизу точки еквівалентності.

Пряма потенціометрія, приклади використання в аналізі

Визначення концентрації речовини в прямій потенціометрії проводять найчастіше методом градувального графіка. Для побудови градувального графіка готують серію з 5 — 7 еталонних розчинів з відомою концентрацією визначуваної речовини. Еталонні розчини послідовно вносять в електрохімічну (потенціометричну) комірку. Зазвичай така комірка — це скляний хімічний стакан, в який наливають досліджуваний розчин і занурюють індикаторний електрод і електрод порівняння. Електроди приєднані до вимірювального приладу (потенціометра, або іономера, або рН-метра)

Вимірюють ЕРС еталонних розчинів, ретельно промиваючи дистильованою водою електроди і стакан перед заповненням комірки кожним еталонним розчином. За отриманими даним ЕРС будують

градувальний графік у координатах ЕРС — $\lg c(X)$, де $c(X)$ — концентрація визначуваної речовини в еталонних розчинах. Такий графік — пряма лінія (рис. 1.1. графік 3). Потім в електрохімічну комірку наливають аналізований розчин і вимірюють ЕРС. З калібрувального графіка за величиною ЕРС (для аналізованого розчину) знаходять $\lg c(X)$, а потім розраховують $c(X)$ — концентрацію визначуваної речовини в аналізованому розчині.

Застосування прямої потенціометрії. Метод застосовується для визначення концентрації катіонів, аніонів (іонометрія), а також для визначення рН розчинів.

При визначенні рН розчинів у якості індикаторних використовують електроди, потенціал яких залежить від концентрації іонів водню: скляний електрод, водневий електрод, хінгдронний електрод.

Частіше застосовують скляний електрод, оборотний відносно іонів H^+ . Скляний електрод дозволяє визначати рН в інтервалі від 0 до 10.

Сутність потенціометричного титрування

У потенціометричному титруванні визначають кінцеву точку титрування (к.т.т.) шляхом вимірювання ЕРС гальванічного елемента, складеного з індикаторного електрода й електрода порівняння. Для цього вибирають такий індикаторний електрод, потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини або від концентрації титранта чи продукту реакції. Для електрода порівняння потенціал під час титрування повинен залишатися постійним.

Електроди у більшості випадків встановлюють безпосередньо в аналізований розчин. Під час потенціометричного титрування до аналізованого розчину додають титрант невеликими порціями, щораз вимірюючи ЕРС. Поблизу ТЕ титрант додають краплями, також вимірюючи ЕРС після додавання чергової порції титранта. ЕРС залежить від потенціалу індикаторного електрода і різко змінюється біля точки еквівалентності.

За отриманими даними будують криву потенціометричного титрування. З кривої потенціометричного титрування визначають к.т.т. (об'єм витраченого титранта в точці еквівалентності).

Криві потенціометричного титрування

Крива потенціометричного титрування — графічне зображення зміни потенціалу (E) індикаторного електрода в залежності від $V(T)$ — об'єму доданого титранта. Криві потенціометричного титрування будують у різних координатах:

– криві титрування в координатах $E - V(T)$ (іноді такі криві називають інтегральними кривими титрування);

– диференціальні криві титрування будують у координатах

$$\frac{dE}{dV} - V(T) \text{ і } \frac{d^2E}{dV^2} - V(T);$$

– криві титрування за методом Грана — у координатах $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V(T)$,

де, $V(T)$ — об'єм доданого титранта, ΔE зміна потенціалу індикаторного електрода, що відповідає порції ΔV титранта.

На рис. 2.5 наведені схематично різні типи кривих потенціометричного титрування.

За побудованими кривими титрування визначають об'єм титранта в точці еквівалентності $V(TE)$, як це показано на рис. 2.5.

Застосування потенціометричного титрування

Метод можна застосовувати для визначення к.т.т. у всіх методах титрування за умови використання індикаторного електрода, потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини або від концентрації титранта чи продукту реакції.

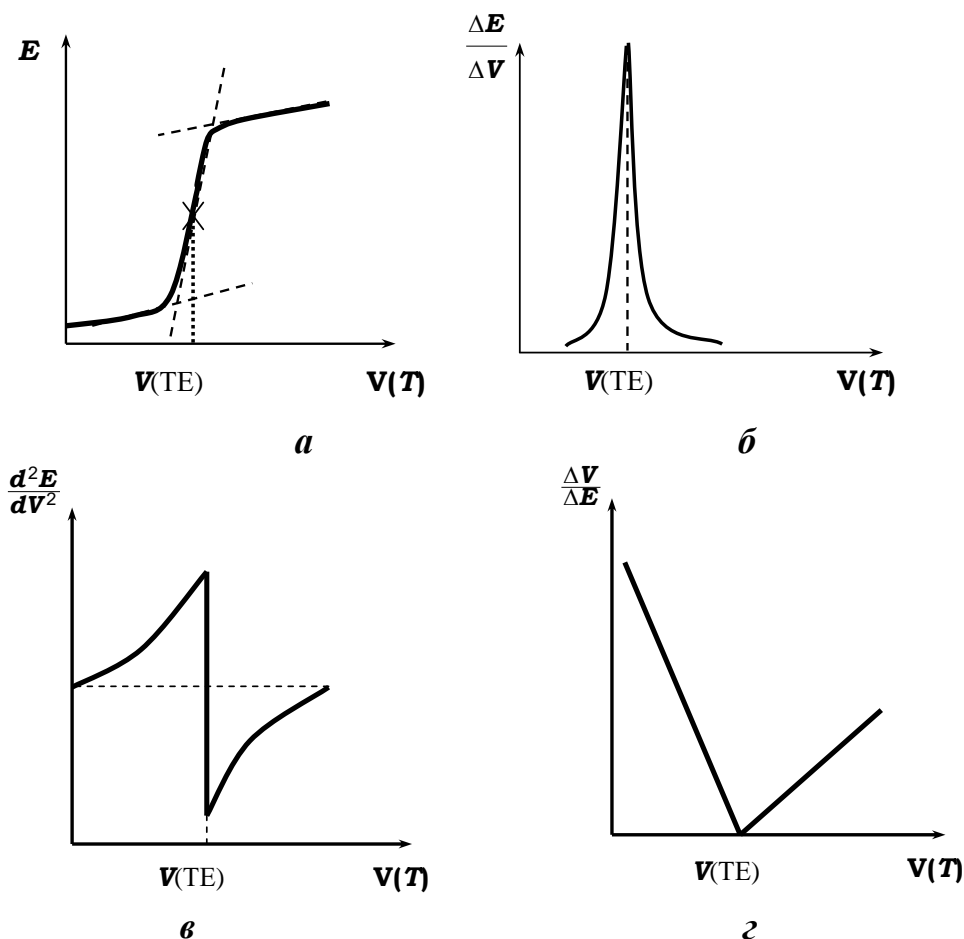


Рис. 1.5. Типи кривих потенціометричного титрування; а) крива титрування в координатах $E - V(T)$; б) диференціальна крива титрування в координатах $\frac{dE}{dV} - V(T)$; в) диференціальна крива титрування в координатах $\frac{d^2E}{dV^2} - V(T)$; г) — крива титрування по методу Грана в координатах $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V(T)$;

де: $V(T)$ — об'єм доданого титранта, $V(TE)$ — об'єм титранта в точці еквівалентності).

Індикаторними електродами, наприклад, можуть бути: скляний електрод (кисотно-основне титрування); платиновий електрод (методи

оксидиметрії); іоноселективні електроди (комплексометрія, сульфатометрія) тощо.

Потенціометричне титрування має досить високу точність, дозволяє проводити титрування в мутних, забарвлених розчинах,

Потенціометричним методом можна роздільно визначити декілька компонентів в одному аналізованому розчині, наприклад, роздільно визначати хлорид-іони та йодид-іони при аргентометричному титруванні.

Методами потенціометричного титрування аналізують багато лікарських речовин.

Кулонометричний аналіз

Кулонометричний аналіз використовує закони Фарадея, який виражає зв'язок між кількістю речовини, що виділилась на електроді при електролізі, кількістю електрики, що пройшла через розчин і часом, протягом якого проводили електроліз:

$$m(\mathbf{X}) = \frac{M(\frac{1}{z} \mathbf{X}) \cdot I \cdot t}{F}$$

де $m(\mathbf{X})$ — маса речовини \mathbf{X} , що виділяється на електроді; $M(\frac{1}{z} \mathbf{X})$ — молярна маса еквівалента речовини \mathbf{X} , що виділяється на електроді; I — сила струму; t — час електролізу; F — стала Фарадея.

Для виділення або розчинення 1 моль еквівалента будь-якої речовини завжди потрібна однакова кількість електрики, що дорівнює 96485 Кл. Ця величина одержала назву «стала Фарадея».

У багатьох випадках при пропусканні постійного електричного струму в комірці можуть відбуватися кілька електрохімічних процесів. Для врахування частки електрики, що пішла на здійснення досліджуваного електрохімічного процесу, введено поняття *ефективність струму генерації* (Е.С.Г.), або *вихід за струмом* (B_c , або η). Ефективність струму генерації (вихід за струмом) — це відношення кількості досліджуваної речовини, що виділилась у процесі електролізу, до теоретично можливої кількості, обчисленої за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теорет.}}} \cdot 100\%.$$

Для збереження пропорційної залежності між кількістю електрики, яка пройшла через комірку та сумарною кількістю продукту електрохімічної реакції ефективність струму генерації повинна дорівнювати 100%.

Електроліз в кулонометричній комірці можна проводити або при сталій силі струму (*гальваностатична кулонометрія*), або при сталому потенціалі робочого електроду (*потенціостатична кулонометрія*).

Прямий кулонометричний аналіз та кулонометричне титрування

За методикою проведення кулонометричних визначень розрізняють *пряму кулонометрію* та *кулонометричне титрування*.

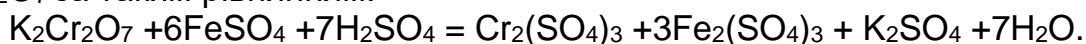
У випадку прямої кулонометрії через розчин, що містить визначувану електрохімічно активну речовину пропускають постійний струм до повної

витрати визначуваної речовини. За кількістю витраченої електрики розраховують масу або кількість визначуваної речовини. Пряму кулонометрію можна використовувати для кількісного визначення як невеликих, так і значних кількостей речовин з високою точністю.

Кулонометричне титрування — це один з небагатьох методів титрування без використання титранта (робочого розчину). Робочий розчин із бюретки не приливають до аналізованого розчину. Активна речовина, яка має реагувати з визначуваною речовиною, утворюється за рахунок електрохімічного перетворення неактивної речовини. Під час проведення кулонометричного титрування, електрика витрачається на генерацію такої активної речовини. За кількістю витраченої електрики на утворення активного реагента, можна розрахувати масу визначуваної речовини, якщо є можливість зафіксувати точку еквівалентності.

Прикладом використання кулонометричного титрування є кількісне визначення $K_2Cr_2O_7$ у розчині, в якому використовують реакцію $K_2Cr_2O_7$ з $FeSO_4$ у кислому середовищі. Проте в аналізований розчин, що містить $K_2Cr_2O_7$, додають для створення кислого середовища H_2SO_4 , а також надлишок $Fe_2(SO_4)_3$. Зрозуміло, що $Fe_2(SO_4)_3$ не може реагувати з $K_2Cr_2O_7$. Коли через таку суміш пропускати постійний електричний струм з точно регульованою силою струму, то в катодному просторі відбувається електрохімічне відновлення $Fe_2(SO_4)_3$ до $FeSO_4$.

Утворений за рахунок електричного струму $FeSO_4$ відразу ж реагує з $K_2Cr_2O_7$ за таким рівнянням:



Кінець реакції (точку еквівалентності) установлюють потенціометричним або індикаторним методом. Як тільки вся кількість $K_2Cr_2O_7$ прореагує, відмічають час (у секундах), що був витрачений на пропускання електричного струму, і за формулою закону Фарадея розраховують масу визначуваної речовини ($K_2Cr_2O_7$).

Отже, фактичним відновником у такому процесі є електричний струм, кількість електрики пропорційна кількості визначуваної речовини, а сіль заліза виконувала роль переносника електронів.

Аналогічною способом кулонометричним титруванням можна кількісно визначати відновники, якщо відповідний окисник утворюється при пропусканні постійного струму з фіксованою силою струму протягом певного часу.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

Як уже було вказано раніше у розділі «Теоретичні основи кондуктометричного аналізу», проходження постійного струму через провідники другого роду супроводжується хімічними процесами на електродах. Крім того, добре відомий навіть медикам закон Ома щодо пропорційності між напругою і силою струму (є популярна приказка в абітурієнтів: «Не знаєш закон Ома — сиди вдома») справедливий лише для провідників першого роду. Для провідників другого роду (розчинів електролітів) залежність сили електричного струму від напруги не є пропорційною. Це пояснюється особливістю проходження постійного струму через розчини електролітів:

а) обмежена швидкість руху іонів в електричному полі;

б) необхідність затрати певної енергії для розрядження іонів на електродах (потенціал розкладання); тому струм від зовнішнього джерела буде проходити через електроліт за умови, що прикладена напруга буде достатньою для здійснення відповідного електрохімічного процесу.

в) явище поляризації електродів (детально розглядається в курсі фізичної хімії).

Хоча така особливість була відома давно, для потреб аналітичної хімії вона використовується порівняно недавно.

Методи електрохімічного дослідження розчинів електролітів, що вимірюють залежність сили струму (в амперах) від електричної напруги (у вольтах) називають «**Вольтамперометрія**».

Перший вольтамперометричний метод – полярографія – був запропонований Я.Гейровским у 1922 році. Робочим електродом у ньому служив крапельний ртутний електрод (електрод, з якого з певною фіксованою швидкістю капає рідка ртуть).

Серед інших вольтамперометричних методів знайшли використання — вольтамперометрія з лінійним розгорткою (з монотонною зміною) потенціалу,

— циклічна вольтамперометрія (зі швидким трикутним розгорненням потенціалу).

Цими методами вивчають механізм електродних реакцій, визначають малі концентрації речовин у розчині.

Поляризація і напруга розкладання

ПОЛЯРИЗАЦІЯ в електрохімії — відхилення значення електродного потенціалу від рівноважного при пропусканні електричного струму через розчин електроліту. Величина поляризації залежить від густини струму i , тобто сили струму, віднесеної до одиниці поверхні електрода. Поляризація зростає, якщо збільшувати сила струму. При тому самому значенні i поляризація залежить від природи електрода і типу реакції, що протікає на його поверхні, складу розчину, температур та інших факторів. Величина поляризації може коливатися від часток мВ до декількох вольт. Знак поляризації залежить від напрямку протікання струму, при зміні напрямку струму змінюється знак поляризації.

Причиною поляризації служить мала швидкість однієї або декількох стадій сумарного електродного процесу. Якщо лімітуючою стадією є підведення реагуючої речовини до поверхні електрода, то поляризація обумовлена тим, що через процеси розрядки іонів на електродах концентрація речовини біля поверхні електрода відрізняється від об'ємної концентрації (концентраційна поляризація). Це приводить до зміни потенціалу електрода.

Якщо лімітуючою стадією електродного процесу є перенесення електронів через межу електрод/розчин (електрохімічна стадія), то таку поляризацію називають електрохімічною поляризацією або перенапругою.

Поляризація може бути викликана відразу декількома стадіями процесу (змішана поляризація).

Іноді замість терміну «поляризація» використовують термін «перенапруга» із указівкою причини, що викликає його виникнення (дифузійна перенапруга, електрохімічна перенапруга тощо)

НАПРУГА РОЗКЛАДАННЯ — напруга між електродами, що занурені в розчин електроліту, за якої можливий процес електролізу, що супроводжується виділенням на електродах відповідних продуктів електролізу. Напруга розкладання дорівнює різниці потенціалів виділення відповідних речовин на електродах. За сучасними уявленнями напруга розкладання є лише наближеною величиною, що характеризує напругу, яка викликає інтенсивне розрядження певних іонів. У дійсності, відповідно до закону розподілу Больцмана, не всі іони певного виду мають однакову енергію, внаслідок чого і розрядження таких іонів відбувається при різних значеннях потенціалу. Отже напруга розкладання — це напруга при якій розряджається основна кількість іонів, і різко зростає сила струму.

Полярографія

Полярографічна хвиля та її характеристика

Загальна характеристика методу полярографії

Полярографічний метод чеський учений Я. Гейровський розробив на основі своїх спостережень над явищами, що відбуваються на крапельному ртутному електроді. Найчастіше полярографічний метод застосовують для визначення іонів, які електролітично відновлюються на ртутному катоді. У досліджуваній розчин занурюють два електроди.

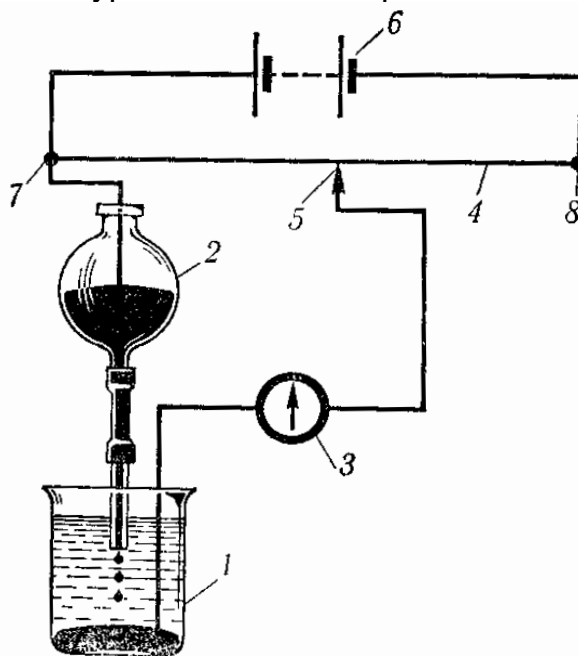


Рис. 2.6. Схема найпростішої полярографічної установки.

1 — електролізер із шаром ртуті на дні; 2 — посудина зі ртуттю і скляним капіляром, з якого капає ртуть; 3 — гальванометр; 4 — дріт з певним опором для реостата; 5 — рухомий контакт реостата; 6 — джерело постійного струму (акумулятор); 7, 8 — контакти кінців дроту реостату

Один з них, катод, має малу поверхню (найчастіше це ртуть, яка витікає краплинами з дуже тонкого капіляра); анодом є шар ртуті з великою поверхнею на дні електролітичної посудини (рис. 2.6). Електроди з'єднують з джерелом постійного струму, поступово збільшують напругу і фіксують силу струму.

Графічна залежність між напругою і силою струму називається вольтамперною кривою.

Вольтамперна крива

Зображену на малюнку вольтамперну криву (рис.2.7) називають також полярографічною кривою, або полярографічною хвилею.

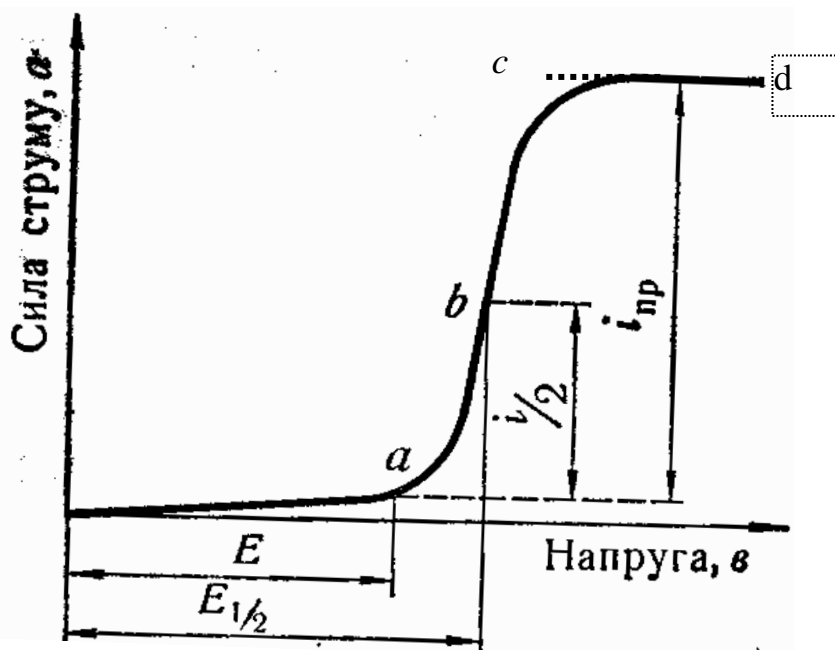


Рис.2.7. Полярограма; $E_{1/2}$ — потенціал півхвилі; i_{np} — граничний струм

По осі абсцис відкладена напруга, по осі ординат — значення сили струму, що протікає через розчин. На ділянці кривої від нуля до точки **a** електроліз не протікає. Тому в міру зростання напруги (до точки **a**) сила струму невелика і майже не змінюється. Струм у цьому інтервалі викликається заряджанням ртутної краплі і відновленням домішок. На цій ділянці кривої потенціал розкладання аналізованої речовини не досягається. На ділянці від **a** до **c** підвищення напруги викликає різке зростання сили струму, що протікає через розчин. Ця ділянка характеризує проходження процесу електролізу.

Поступове підвищення напруги і пов'язане з цим зростання щільності струму на малому електроді призводить в остаточному підсумку до такого моменту, коли всі іони, що рухаються до катода, встигають розрядитися. Приелектродний шар поповнюється іонами з розчину з такою ж швидкістю, з якою протікає процес розрядки на поверхні електрода. У цьому випадку подальше підвищення різниці потенціалів не викликає помітного зростання сили струму, що протікає через розчин.

Зростання напруги після точки **c** характеризує процес, коли всі іони аналізованої речовини, що знаходяться в приелектродному шарі, устигають розрядитися. Швидкість дифузії така ж, як швидкість розрядження іонів на електроді. На цій ділянці кривої при поступовому підвищенні електричної

напруги сила струму не змінюється. Цей струм називають «**граничний струм**».

Якщо відстань від точки **a** до точки **c** розділити навпіл і з отриманої точки опустити перпендикуляр на вісь абсцис, то він відітне на ній певний відрізок, що характеризує потенціал, необхідний для досягнення половини граничного струму. Потенціал середини полярографічної хвилі називають «**потенціал півхвилі**» ($E_{1/2}$).

Висота хвилі ($i_{\text{гп}}$) дорівнює величині *граничного струму* і дає, таким чином, можливість визначити концентрацію аналізованої речовини. Отже, полярографічна хвиля характеризує якісний і кількісний склад аналізованого розчину.

Дифузійний струм

У стані динамічної рівноваги (коли кількість відновлюваних іонів стає рівною кількості іонів, що продифундували до ртутного катода), сила струму стає постійною. Таку силу струму, називають «**дифузійний струм**» або «**граничний струм**». Дифузійний струм пропорційний концентрації визначуваного іона в розчині.

Рівняння Ільковича

Залежність сили дифузійного струму від концентрації виражається рівнянням, виведеним Ільковичем:

$$I = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C$$

де: **I** — сила струму, мкА; **n** - число електронів, які приймає один іон при відновленні на краплинному катоді; **D** — коефіцієнт дифузії іона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; **m** — маса ртуті (у мг), що витікає з капіляра за 1с; **τ** — час "життя" 1 краплі ртуті, с; **C** — концентрація визначуваного іона, ммоль/л.

Якщо полярографування проводять із одним типом іонів, то для них **n** і **D** є постійними величинами. У випадку, якщо працюють із тим самим капіляром і з однією і тією ж швидкістю витікання ртуті, то і добуток

$$605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$$

буде постійною величиною. Тоді рівняння Ільковича приймає такий простий вигляд:

$$I = K \cdot C$$

Якісний полярографічний аналіз

Потенціал півхвилі залежить тільки від природи іона, що відновлюється і не залежить від концентрації розчиненої речовини. Тому *потенціал півхвилі служить якісною характеристикою присутніх в розчині іонів*. Потенціали півхвиль експериментально визначені майже для всіх елементів, їх можна знайти в спеціальних таблицях. При якісному аналізі розчину невідомого складу експериментально визначають за кривими потенціали півхвиль окремих металів і порівнюють їх з табличними даними (або даними, знайденими при попередньому калібруванні за відомими стандартними розчинами). На рис. 2.8 наведено приклад полярограми для розчину, що містить суміш іонів кадмію, цинку і марганцю.

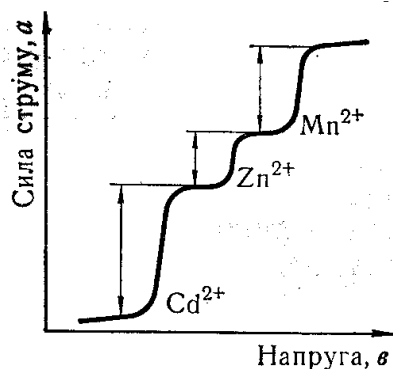


Рис. 2.8. Полярограма розчину, що містить суміш солей

Кількісний полярографічний аналіз

Кількісний полярографічний аналіз ґрунтується на процесах, які розглянуто вище для якісного аналізу.

Полярографічним методом можна визначати як неорганічні, так і органічні речовини, здатні відновлюватись або окислюватись на поверхні електродів при проходженні постійного електричного струму.

Методика кількісного полярографічного аналізу

Для аналізу зразка речовини полярографічним методом його насамперед переводять у розчин. Потім створюють у розчині необхідне середовище і видаляють ті компоненти, які можуть заважати. Полярографічний аналіз може бути проведений як у водному середовищі, так і в змішаному водно-органічному середовищі (вода - спирт, ацетон, диметилформамід тощо), або у безводних середовищах (диметилсульфоксид, диметилформамід, ацетон, спирт тощо).

Кількісний полярографічний аналіз заснований на вимірюванні граничного дифузійного струму визначуваної речовини (висоти хвилі). Для визначення концентрації досліджуваної речовини користуються різними методами.

Метод калібрувальних кривих. Готують ряд розчинів з різною концентрацією стандартного зразка. Знімають полярограми цих стандартних розчинів і визначають дифузійний струм (висоту хвиль). За отриманими даними будують калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис величини концентрацій, а по осі ординат відповідні значення дифузійного струму (висоти хвиль). Потім знімають полярограму випробуваного розчину і, користуючись калібрувальним графіком, знаходять концентрацію визначуваної речовини. Метод доцільно застосовувати при аналізі великої кількості однотипних серійних розчинів. Цей метод найбільш точний.

Метод стандартних розчинів. У випадку аналізу окремих проб користуються більш простим методом стандартних розчинів, який полягає в тому, що спочатку полярографують випробуваний розчин, а потім у тих же умовах полярографують 2 – 3 стандартних розчини, що містять визначувану речовину у відомій концентрації. Концентрація стандартних розчинів підбирається з таким розрахунком, щоб отримана висота хвилі була приблизно рівною висоті хвилі невідомого розчину. Зіставляючи висоту хвиль стандартних розчинів з висотою хвилі випробуваного розчину, розраховують концентрацію речовини у випробуваному розчині.

Метод добавок. Знімають полярограму порції випробуваного розчину, потім до іншої порції випробуваного розчину додають розчин з відомою концентрацією визначуваної речовини і знімають другу полярограму. Для забезпечення більшої точності визначення стандартний розчин додають у такій кількості, щоб висота хвилі виходила приблизно вдвічі більшою від первісної. Метод має особливе значення при аналізі розчинів, для яких невідомо точний вміст присутніх у ньому сторонніх речовин.

Відносна помилка полярографічних методів складає 2 – 5%.

Примітка. *Пари ртуті отруйні. Роботу проводять у добре провітрюваному приміщенні. Полярографічну комірку встановлюють у витяжній шафі. Розливу ртуть негайно збирають. Скляний посуд, забруднений дрібними краплями ртуті, миють концентрованою азотною кислотою.*

Амперометрія

Амперометричне титрування — це метод об'ємного аналізу, в якому кінцева точка титрування фіксується вольтамперометричним методом. Аналітичним сигналом є струм відновлення або окиснення одного з учасників хімічної реакції, що відбувається при титруванні. Вимірювання проводять при потенціалі, який відповідає граничному дифузійному струму відповідної речовини. В найпростішому випадку крива амперометричного титрування складається з двох лінійних ділянок, їх перетин відповідає точці еквівалентності. Форма кривої залежить від того, який з компонентів хімічної реакції є полярографічно активним в умовах титрування (фоновий електроліт, природа електроду, потенціал). Основні типи кривих наведені на рис. 2.9 – 2.11.

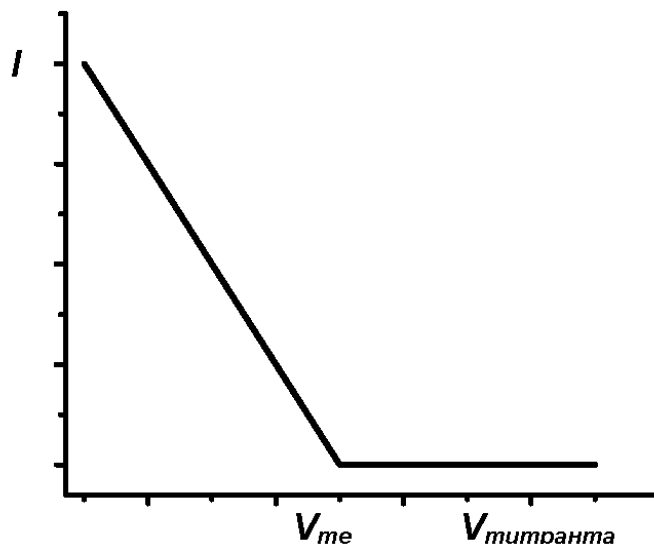


Рис 2.9. Крива амперометричного титрування, коли електроактивною є визначувана речовина.

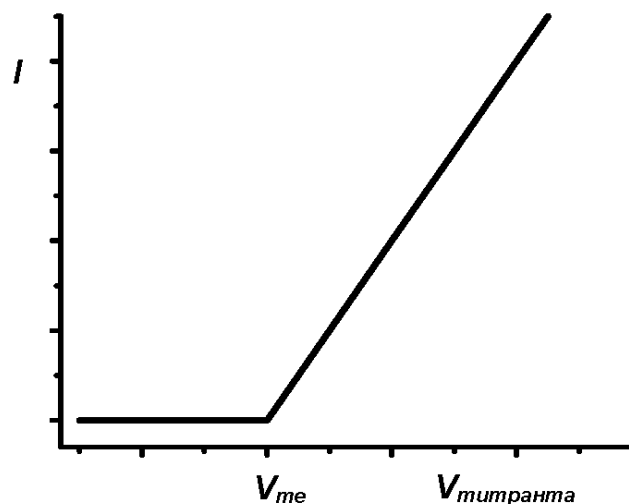


Рис 2.10. Крива амперометричного титрування, коли титрант є електроактивною речовиною.

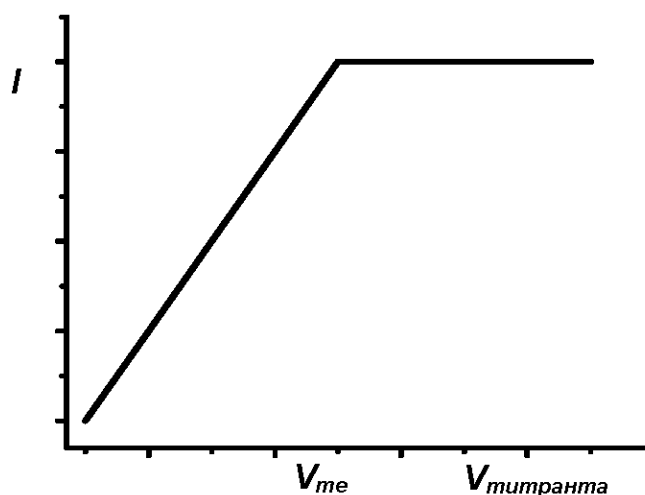


Рис 2.11. Крива амперометричного титрування, коли продукт реакції має електроактивні властивості.

Розрахунок кількості визначуваної речовини нічим не відрізняється від звичайних розрахунків в інших титриметричних методах.

3. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Хроматографія — часто використовуваний аналітичний метод. Новітніми хроматографічними методами можна якісно і кількісно визначати газоподібні, рідкі та тверді речовини з молекулярною масою від одиниць до 10^6 . Застосування хроматографічних методів для розділення білків сприяло розвитку сучасної біохімії. Хроматографію з успіхом застосовують у самих різних областях біології і медицини, у фармації і криміналістиці для наукових, дослідницьких і клінічних потреб.

Що ж таке хроматографія? Хроматографія — це фізико-хімічний метод розділення речовин, заснований на розподілі компонентів між двома фазами — *нерухомою* і *рухомою*. Нерухомою (стаціонарною) фазою звичайно служить тверда речовина (її часто називають *сорбентом*) або плівка рідини, нанесена на дисперсні частинки твердої речовини. Рухома фаза являє собою рідину або газ, що проходить через нерухому фазу.

Компоненти аналізованої суміші разом з рухомою фазою пересуваються уздовж стаціонарної фази, яку звичайно поміщають у скляну трубку, що називається *колонкою*. У залежності від сили взаємодії з поверхнею сорбенту компоненти переміщуються уздовж колонки з різною швидкістю. Одні компоненти залишаються у верхньому шарі сорбенту, інші, з меншим ступенем взаємодії із сорбентом, виявляються в нижній частині колонки, деякі залишають колонку разом з рухомою фазою. У такий спосіб компоненти розділяються.

Хроматографія – це динамічний метод, що забезпечує багаторазовість актів сорбції-десорбції розділюваних компонентів, бо розділення відбувається в потоці рухомої фази. Цим обумовлена велика ефективність хроматографічного методу в порівнянні з методами сорбції й екстракції в статичних умовах, тому хроматографічними методами можливо розділення складних сумішей, які розділити іншими методами дуже важко, наприклад, сумішей амінокислот або рідкісноземельних елементів.

Класифікація хроматографічних методів

В основу загальноприйнятих класифікацій численних хроматографічних методів покладені наступні ознаки:

- ◇ агрегатний стан рухомої і нерухомої фаз,
- ◇ механізм взаємодії сорбент – сорбат,
- ◇ форма шару сорбенту (техніка виконання),
- ◇ мета хроматографування.

За агрегатним станом фаз хроматографію розділяють на:

- ☞ газову хроматографію;
- ☞ рідинну хроматографію.

Газова хроматографія включає:

- ✂ газо-рідинну хроматографію;
- ✂ газо-твердофазну хроматографію.

Рідинна хроматографія включає:

- 📖 рідинно-рідинну хроматографію;
- 📖 рідинно-твердофазну хроматографію;
- 📖 рідинно-гелеву хроматографію.

Перше слово в назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге слово — стан нерухомої фази.

За механізмом взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити кілька видів хроматографії:

- ☺ *розподільна хроматографія* базується на різниці в розчинності розділюваних речовин у нерухомій фазі (газорідинна хроматографія) або на різниці в розчинності речовин у рухомих і нерухомих рідких фазах;
- ☺ *іонообмінна хроматографія* базується на різній здатності речовин до іонного обміну;
- ☺ *адсорбційна хроматографія* базується на різниці в адсорбованості речовин твердим сорбентом;
- ☺ *ексклюзійна хроматографія* базується на різниці в розмірах і формах молекул розділюваних речовин;
- ☺ *афінна хроматографія* базується на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних і біохімічних процесів. Існують пари речовин, що реагують у розчинах з високою вибірковістю, наприклад

антитіло й антиген, фермент і його субстрат або інгібітор, гормон і відповідний рецептор, і т.п. Якщо одна із сполук пари утримується ковалентним зв'язком на носії, то останній можна використовувати для вибірного вилучення другої сполуки такої пари.

Цими видами не вичерпуються всі механізми розділення, наприклад відома:

► *осадова хроматографія*, заснована на утворенні осадів розділюваних речовин, що відрізняються по розчинності;

► *адсорбційно–комплексоутворювальна*, заснована на утворенні координаційних сполук різної стійкості у фазі або на поверхні сорбенту, тощо.

Треба пам'ятати, що класифікація за механізмами досить умовна: її використовують у тому випадку, якщо відомо домінуючий механізм; часто процес розділення протікає відразу за кількома механізмами.

За технікою виконання виділяють:

📖 *колоночну* хроматографію, коли розділення проводиться в спеціальних колонках;

📖 *площинну* хроматографію, коли розділення проводиться на спеціальному папері (*паперова* хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (*тонкошарова* хроматографія).

За метою хроматографування виділяють:

☞ *аналітичну* хроматографію (якісний і кількісний аналіз);

☞ *препаративну* хроматографію (для одержання речовин у чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок);

☞ *промислову* (виробничу) хроматографію (для одержання значних кількостей речовин у чистому вигляді).

Способи одержання хроматограм

Рухому фазу, що вводиться в шар нерухої фази, називають *елюентом*, а рухому фазу, що виходить з колонки і містить розділені компоненти, називають *елюатом*. В елюаті тим або іншим способом визначають вміст компонентів. Розподіл розділюваних речовин у вигляді окремих смуг (зон) уздовж колонки являє собою внутрішню хроматограму (мал. 1, а). Графічне зображення розподілу речовин в елюаті (часто одержане за допомогою самописця) називають зовнішньою хроматограмою, або просто хроматограмою.

За способом одержання хроматограм розрізняють:

📖 елюентну,

📖 витиснювальну,

📖 фронтальну хроматографію.

Елюентна (проявна) хроматографія. Хроматографічну колонку промивають елюентом (розчином або розчинником), що має меншу здатність сорбуватись, ніж будь-яка з розділюваних речовин. Потім у колонку вводять розділювані речовини, розчинені в елюенті, і продовжують безупинно пропускати елюент (процес елюювання). При цьому розділювані речовини переміщуються уздовж колонки з різними швидкостями відповідно до їх здатності сорбуватись. Якщо швидкості переміщення компонентів досить розрізняються, то на виході з колонки спочатку з'являється компонент, що найменш сорбується, потім більш сорбований компонент і

т.д. У цьому випадку хроматограма являє собою кілька піків, що мають форму гаусової кривої (див. мал. 3.1, а).

Найпростіший варіант елюювання — *ізократичний*, при якому склад елюенту не міняється. Його використовують при розділенні сполук із близькою спорідненістю до нерухомої фази. У деяких випадках використовують *градієнтне елюювання*, при якому склад елюенту в процесі розділення компонентів змінюють по заданому закону. У цьому випадку елюююча сила рухливої фази зростає, у результаті чого скорочується час затримування речовин, що сильно сорбуються, і поліпшується розділення суміші.

Надалі будемо розглядати тільки елюентну хроматографію як найбільш розповсюджену в сучасному хроматографічному аналізі. Коротко зупинимося на інших способах одержання хроматограм.

Витиснювальна **хроматографія**. Спочатку в колонку вводять невелику кількість розчину розділюваних речовин. Потім через колонку безупинно пропускають розчин речовини (витиснювач), що володіє більшою здатністю сорбуватись, ніж будь-яка з розділюваних речовин (рис. 3.1, б). У міру просування по колонці елюент витиснює речовину С, яка у свою чергу витиснює речовину В, і т.д. У результаті аналізована суміш переміщується перед фронтом витиснювача, і швидкість руху речовин дорівнює швидкості руху витиснювача. Розділювані речовини і на колонці, і в елюаті розташовуються послідовно одна за одну. Кожний з компонентів виділяється в чистому виді, але не кількісно, тому що зони компонентів не розділені проміжками чистого сорбенту.

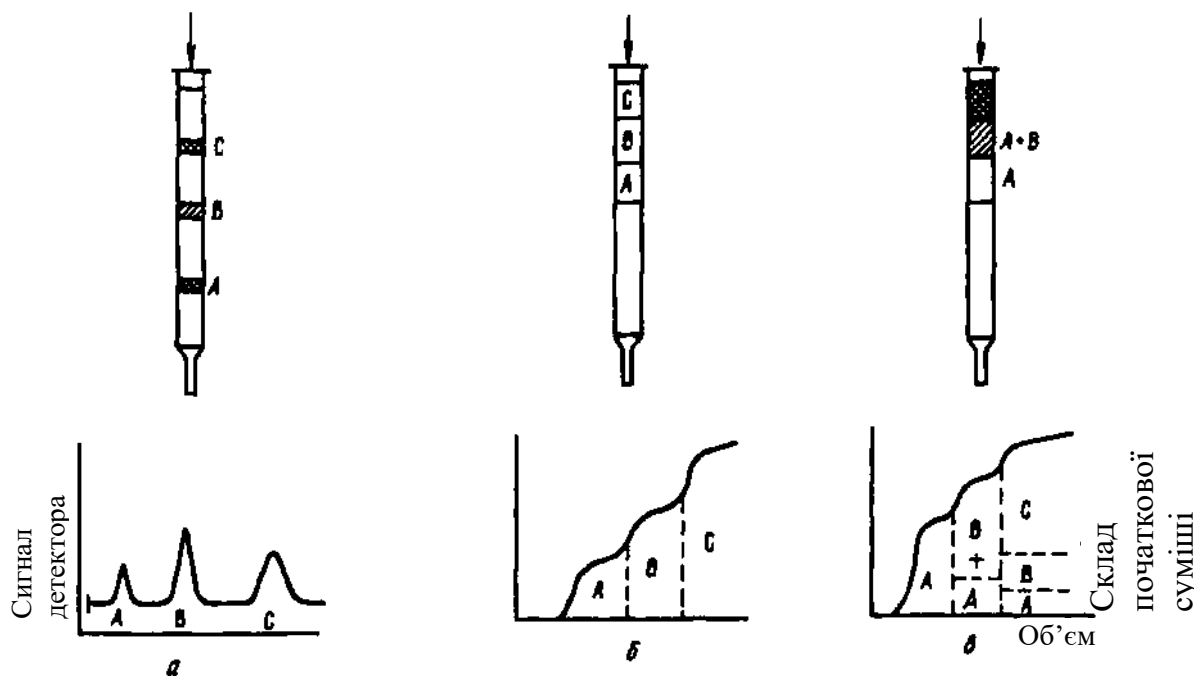


Рис. 3.1. Внутрішні і зовнішні хроматограми, отримані методами елюентної хроматографії (а), витиснювальної хроматографії (б) і фронтальної (в) хроматографії (здатність речовин сорбуватись збільшується в ряду $A < B < C$)

Фронтальна хроматографія. У колонку безупинно вводять розчин розділюваних речовин, здатність яких сорбуватись збільшується в ряду

$A < B < C$. З колонки спочатку буде витікати чистий розчинник, потім, коли сорбент насититься речовиною А, що найменш здатна сорбуватись, речовина А з'явиться в елюаті. Коли сорбент насититься речовиною В, то елюат буде містити обидві ці речовини А і В, а потім – три речовини А, В і С. (мал. 3.1, в). Коли ж сорбент буде цілком насичений усіма компонентами суміші, склад елюату буде таким же, як і склад початкового розчину, що вводиться до колонки. При фронтальному способі одержання хроматограми в чистому вигляді можна виділити лише одну речовину. Крім того, зовнішня хроматограма дає уявлення про число компонентів в аналізованому розчині.

РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ

Знайомство з окремими методами хроматографічного аналізу логічно почати з рідинної хроматографії (РХ), тому що цей метод виник першим.

Сорбенти. У рідинній хроматографії нерухому фазу утворюють дрібнодисперсні частинки твердих сорбентів – оксиду алюмінію, силікагелю, алюмосилікатів, вугілля, сажі, крейди, тальку. Використовують також природні (целюлоза, крохмаль) або, частіше, спеціально синтезовані полімерні сорбційні матеріали (тефлон і ін.). Розмір частинок сорбенту не перевищує 1 мм, часто використовують порошки з ще меншим розміром частинок (десятки мікрометрів). Для ефективного розділення компонентів суміші треба, щоб усі частинки були приблизно однакового розміру. Це досягається за допомогою багаторазового просівання сорбенту через сита з різним розміром отворів. Розділення речовин у РХ найчастіше відбувається по адсорбційному механізму, у цьому випадку сорбенти називають *адсорбентами*. Питома поверхня адсорбентів повинна бути не менше 50 м²/г.

Адсорбція молекул або іонів з розчину йде не на всій поверхні твердої частинки, а тільки на певних активних центрах цієї поверхні. Так, на поверхні оксиду алюмінію існують щонайменше три види активних центрів (кислотні, основні і т.п.), що адсорбують з розчину молекули різного типу. Прикладом кислотних центрів можуть бути групи Si-O-H на поверхні силікагелю. У залежності від способу приготування і підготовки адсорбенту (наприклад, від способу його промивання реагентами, від температури і тривалості прожарювання і т.п.) можна одержати адсорбент із перевагою тих або інших центрів, з меншим або більшим числом центрів на одиниці поверхні. Такими способами можна одержувати адсорбенти із заданими властивостями.

Для розділення мало полярних органічних молекул переважно використовують полярні адсорбенти типу силікагелю й оксиду алюмінію, а в якості елюентів застосовують органічні розчинники (вуглеводні, спирти, ефіри). Для розділення іонів і сильно полярних органічних молекул використовують зовсім інші фази. Як нерухому фазу беруть неполярні речовини (крохмаль, целюлоза і т.п.), рухомою фазою можуть бути: вода, водні розчини кислот, солей або лугів, водно-спиртові або водно-ацетонові розчини. Такий варіант аналізу називають *обернено-фазовою* хроматографією.

Для одержання добре відтворюваних хроматограм із чітко вираженими симетричними піками і, відповідно, для успішного розділення досліджуваних сумішей хроматографісти прагнуть працювати в області низьких концентрацій, що забезпечують постійні значення коефіцієнтів розподілу. Тому для проведення хроматографічного аналізу намагаються

взяти як можна меншу масу й об'єм проби. Обмеженням є лише необхідність достовірно зареєструвати сигнал кожного компонента, що виходить із хроматографічної колонки.

Методи високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), іонообмінної хроматографії (ІОХ)

Класична адсорбційна рідинна хроматографія (метод Цвета) дотепер застосовується в багатьох аналітичних лабораторіях. У цьому випадку дрібнодисперсний сорбент завантажують у колонку висотою 1–2 м, вносять у верхню частину колонки пробу і повільно промивають колонку придатним елюентом. Склад елюенту може бути незмінним, але нерідко колонку промивають спочатку одним елюентом, потім іншим і т.д. На виході з колонки періодично контролюють склад елюату, вимірюючи показник заломлення (n_d) або іншу властивість розчину. В окремі приймачі збирають фракції з різними значеннями n_d . Так можна розділити який-небудь нафтопродукт, виділяючи суму насичених (парафінових) вуглеводнів, легкі, середні і важкі ароматичні вуглеводні тощо.

Класичний варіант РХ тривалий, трудомісткий і далеко не завжди забезпечує повне розділення компонентів. Якість розділення поліпшується при зменшенні розміру частинок. Тому на зміну класичному варіантові РХ у 70-і рр. ХХ століття прийшов метод, у якому застосовують сорбенти з набагато меншим розміром частинок (5 – 10 мкм) і порівняно невеликими колонками (довжина 10 – 30 см, діаметр порядку 5 мм). У лабораторіях використовують готові колонки, що серійно випускаються. Вони можуть містити як звичайні сорбенти для адсорбційної хроматографії, так і сорбенти з модифікованою поверхнею. Наприклад, на поверхню сорбенту можна заздалегідь нанести найтонший шар в'язкої нерухомої рідкої фази або до поверхні сорбенту прищепити за допомогою потужного радіоактивного випромінювання які-небудь великі органічні молекули. Обидва прийоми перетворюють адсорбційний механізм розділення в розділювальний, що істотно поліпшує якість розділення компонентів проби. У колонку можна помістити і дрібнозернистий катіоніт або аніоніт. Такі колонки використовують в іонообмінній хроматографії.

Оскільки гідравлічний опір колонки з дрібними частинками сорбенту дуже великий, для прискорення аналізу елюент нагнітають у колонку під великим тиском, у 100 – 400 разів перевищує атмосферний тиск. Для проведення аналізу використовують спеціальний прилад — рідинний хроматограф, обладнаний потужним насосом і детектором, що безупинно вимірює властивості елюату.

Такий варіант аналізу одержав назву: *рідинна хроматографія високого тиску (РХВТ) або високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)*.

Пробу в рідинний хроматограф уводять за допомогою спеціальних кранів-дозаторів. Сполучні трубки і самі колонки виконують з міцних, хімічно інертних матеріалів. Дуже важливо забезпечити герметичне сполучення різних вузлів рідинного хроматографа, які повинні витримувати високий тиск. Іноді склад елюенту змінюють безперервно (*градієнтне елюювання*), змішуючи в перемінному співвідношенні 2 – 3 розчинники по заздалегідь заданій програмі. Такий прийом дозволяє цілком вимивати з колонки усі компоненти проби й одержувати на одній і тій же хроматограмі піки сполук,

що сильно розрізняються по розчинності (наприклад, розчинних тільки у воді і розчинних тільки в ацетоні).

Рідинні хроматографи оснащують фотометричними, флюориметричними, кондуктометричними або рефрактометричними детекторами. Контролюючи оптичну густину елюату або інтенсивність люмінесценції на певних довжинах хвиль, можна зафіксувати вихід деяких компонентів проби і розрахувати їх уміст, не фіксуючи сигнали інших компонентів. Кондуктометричні й особливо рефрактометричні детектори мають меншу селективність. Тому за їх допомогою можна виявити багато різних компонентів проби. Для запису хроматограм і їхньої обробки та розрахунку концентрації всіх компонентів, використовують комп'ютерну техніку.

Прилади для іонообмінної хроматографії влаштовані трохи складніше, ніж інші рідинні хроматографи. Як правило, детектором у цих приладах служить чутливий кондуктометр. Між основною (розділювальною) колонкою і детектором установлені додаткові іонообмінні колонки, що пригнічують фонову електропровідність елюату. Так, при аналізі суміші катіонів металів розділювальну колонку заповнюють дрібнодисперсним катіонітом у Н-формі, а в якості елюенту використовують розведені розчини HCl. Пригнічуючи колонку заповнюють аніонітом у ОН-формі, у ній будуть поглинатися іони Cl⁻, а в елюат виділяться іони ОН⁻, що відразу з'єднаються з іонами Н⁺, що пройшли через розділювальну колонку. В результаті перед детектором HCl «перетвориться» у воду, і фонові електропровідність зникне. А витиснуті з розділювальної колонки катіони металів безперешкодно пройдуть через пригнічуючу колонку, і по черзі пройдуть через кондуктометричний детектор, створюючи аналітичні сигнали, а потім і піки на хроматограмі.

Сучасні рідинні хроматографи забезпечують високу точність аналізу (відносна похибка звичайно не перевищує 5%). Межі виявлення компонентів аналізованої суміші залежать від їх природи і ще більше від типу використовуваного детектора, вони можуть складати 10⁻⁹ і навіть 10⁻¹⁰ г. Однак настільки висока чутливість і точність аналізу потрібні далеко не завжди. Разом з тим дорогі і складні рідинні хроматографи доступні не всім аналітичним лабораторіям. Очевидно, крім методу ВЕРХ, потрібні інші, більш прості і дешеві варіанти рідинної хроматографії, що, проте, дозволять швидко розділити досліджувану суміш й ідентифікувати її компоненти. Для цього існують два простих і доступних методів хроматографії:

- а) методи тонкошарової хроматографії;
- б) методи паперової хроматографії.

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ)

Тонкошарова хроматографія. Метод був запропонований у 1938 році. За цим методом на плоску пластинку, поверхня якої покрита тонким (до 1 мм) шаром твердого дрібнозернистого сорбенту, наносять краплю розділюваної суміші (≈ 0,01 мл). Найбільш часто як сорбент використовують силікагель, оксид алюмінію, целюлозу, як в'язуче іноді додають гіпс або крохмаль. У найбільш розповсюджені варіанті ТШХ нижній край пластинки занурюють у розчинник (елюент). За рахунок капілярних сил елюент переміщується догори по шару сорбенту, захоплюючи із собою розчинні компоненти проби.

Щоб елюент не випаровувався з поверхні сорбенту, пластинку на час розділення поміщають у герметично закриту прозору камеру.

Зазвичай кожен компонент сорбенту покриває дуже тонкий шар води, і компоненти проби відповідно до їх розчинності багаторазово перерозподіляються між органічною РФ і водою в нерухомій рідкій фазі (механізм розділювальної хроматографії). Однак у ТШХ можливі й інші механізми (адсорбційний, іонообмінний, молекулярно-ситовий, змішаний і т.п.). Багаторазові акти сорбції і десорбції відповідних молекул (або іонів) частинками сорбенту приводять до того, що компоненти проби поступово відстають від рухомої фази, що піднімається по шару сорбенту. При правильному виборі РФ і НФ, а також при досить малому об'ємі проби кожний компонент рухається у вигляді невеликої зони («плями»), і ці плями не розпливаються по поверхні сорбенту. Коли фронт елюенту наблизиться до верхнього краю пластинки, її виймають із хроматографічної камери, висушують і визначають положення плям на хроматограмі (рис. 3,2). Якщо компоненти проби не забарвлені, хроматограму проявляють, опромінюючи Уф-світлом, обробляючи парами йоду або інших реагентів.

Відносна швидкість руху *i*-го компонента або його рухливість (R_f) дорівнює:

$$R_f = \frac{l_x}{l_0}$$

де l_x – висота підйому плями визначуваного компонента; l_0 – висота підйому фронту розчинника за той же час. Для компонентів, нерозчинних у РФ, $R_f = 0$, для компонентів, що не сорбуються, $R_f = 1$, інші компоненти проби дають значення R_f від 0 до 1.

Різниця коефіцієнтів розподілу різних компонентів приводить до неоднакової рухливості цих компонентів і, отже, до їхнього розділення. Після прояву буде спостерігатися стільки плям, скільки компонентів із різними коефіцієнтами розподілу спочатку було в пробі.

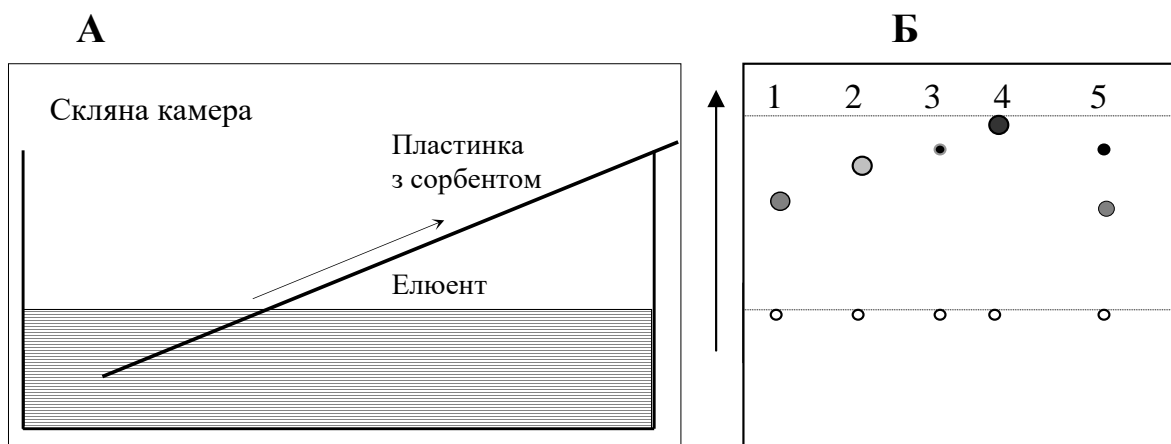


Рис. 3.2. Схема виконання (А) і результат (Б) розділення суміші методом ТШХ. На стартову лінію були нанесені: передбачувані компоненти проби порізно (1–4) і сама проба (5), що містить компоненти 1 і 3. Стрілкою показаний напрямок руху елюенту

Вибір розчинника для методу ТШХ визначається природою сорбенту і властивостями передбачуваних компонентів проби. Часто застосовують суміші двох-трьох розчинників. Зокрема, при ідентифікації індивідуальних амінокислот у їхній суміші в якості РФ використовують суміш оцтової кислоти, води і н-бутанолу .

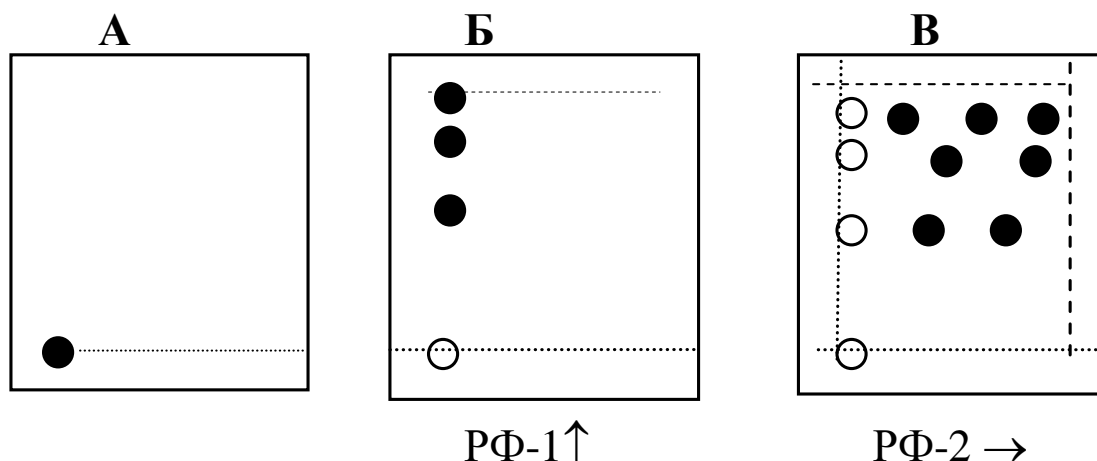


Рис. 3.3 Двовимірна хроматографія семикомпонентної суміші барвників за методом ТШХ: А — введення проби, Б — хроматограма після обробки першим елюентом, В — хроматограма після обробки другим елюентом. Зазначені стартові лінії та лінії підйому фронту розчинника

Якщо розділення або не відбулося або нема гарантії, що розділилися усі компоненти проби, треба використовувати інший елюент. Зручно, зокрема, повернути уже проявлену пластинку на 90° і занурити її в новий розчинник. Цей варіант аналізу називають *двовимірною* тонкошаровою хроматографією (рис. 3.3). Корисно також провести повторне розділення, нанісши нову порцію досліджуваної проби на пластинку з іншим сорбентом.

Для ідентифікації компонентів у методі ТШХ користуються наступними прийомами.

1) *Порівняння зі свідками.* У цьому випадку поруч із краплею проби на стартову лінію наносять краплі «свідків» – передбачуваних компонентів проби (хімічно чисті індивідуальні речовини або їх розчини в РФ). Наступний збіг по висоті підйому (а також по забарвленню) якої-небудь плями проби і плями свідка вказує на можливу присутність відповідної речовини в пробі, хоча і не гарантує цього (різні речовини можуть мати схожі забарвлення і однакові висоти підйому). Для підтвердження достовірності результату перевірку проводять повторно, у нових умовах – з іншими сорбентами, з іншим розчинником. Випадковий збіг характеристик свідка і компонент проби в декількох системах малоімовірний.

2) *Порівняння з табличними даними.* Величина R_f не залежить від розміру пластинки, часу розділення і, при досить малій масі проби, від концентрації компонента в пробі і присутності інших компонентів. Таким чином, R_f — це ідентифікаційна характеристика. Для часто застосовуваних систем РФ – НФ рухливості індивідуальних речовин відомі і зібрані в таблиці. Порівняння з табличними значеннями R_f — зручний і швидкий метод ідентифікації, особливо якщо в лабораторії відсутній потрібний свідок або взагалі не ясно, які свідки використовувати, оскільки немає інформації навіть

про орієнтовний склад проби. На жаль, експериментальні значення R_f недостатньо відтворювані, тому що на R_f впливають товщина шару, вологість і зернистість сорбенту, а ці фактори при самостійному виготовленні пластинки важко стандартизувати. Стандартні пластинки з тонким шаром сорбенту, нанесеним на металеву фольгу, випускаються промисловістю і широко використовуються в лабораторній практиці. Але навіть при використанні таких пластинок ідентифікація речовин за табличним значенням R_f менш надійна, ніж ідентифікація з одночасним нанесенням проби і свідка на ту саму пластинку.

3) *Обробка селективними реагентами.* Забарвлення або світіння плям можуть виникати або змінюватися при обробці хроматограми певними реагентами. Так, деякі вуглеводи й амінокислоти мають значення R_f , що збігаються, але при обприскуванні хроматограми нінгідрином плями амінокислот синіють, а вуглеводи такого ефекту не дають.

4) *Спектрофотометрична ідентифікація.* Сорбент у відповідній зоні акуратно знімають із пластинки і переносять у посудину, де обробляють розчинником. Потім розчин із вилученим компонентом відфільтровують і реєструють його спектр, наприклад, спектр поглинання в Уф-області. По спектру роблять висновок про хімічну природу компонента. В окремих випадках реєструють спектр відбиття або спектр флуоресценції самої плями. Ці ж прийоми використовують і для кількісного аналізу.

Паперова хроматографія

Замість пластинок із нанесеним тонким шаром сорбенту можна використовувати смужки або листки спеціального паперу (типу фільтрувального). Інші операції в методі *паперової хроматографії* проводяться приблизно так само, як і в тонкошаровій. Для розділення на папері речовин, розчинних у воді (наприклад, неорганічних іонів), у якості РФ беруть органічний розчинник, а папір заздалегідь змочують водою. Для розділення компонентів, добре розчинних в органічних розчинниках, папір заздалегідь просочують придатним органічним розчинником, а як рухому фазу беруть воду, водний розчин якої-небудь кислоти або лугу. Ще краще використовувати буферний розчин із відомою величиною рН, тому що при розділенні речовин, здатних брати участь у процесах протолізу, величина рН водної фази сильно впливає на величину R_f .

Для цього варіанту хроматографії специфічними прийомами є:

1) *сполучення хроматографії з електрофорезом.* Для цього під час хроматографічного розділення компонентів проби до вологого листка фільтрувального паперу прикладають постійну електричну напругу. Додатковий вплив електричного поля приводить до більш чіткого розділення, особливо чітко розділяються іони різного заряду. Електрофорез можна проводити не тільки одночасно з хроматографічним розділенням проби, але і послідовно (до або після хроматографування);

2) *кругова хроматографія з випаровуванням розчинника.* У цьому випадку на розміщений горизонтально листок паперу наносять краплю аналізованого розчину, висушують її, а потім повільно і безперервно подають у центр отриманої плями елюент. Під дією капілярних сил він рухається в радіальному напрямку від центра плями і захоплює за собою компоненти суміші. Через деякий час на хроматограмі утворюються

концентричні кільця, число яких дорівнює числу компонентів, що відрізняються за своєю рухливістю.

Відзначимо, що метод паперової хроматографії, винайдений у 1941 р. Мартіном і Синджем, у даний час використовують в аналітичних лабораторіях досить рідко, але він добре підходить для першого знайомства з хроматографічними методами, наприклад, при вивченні аналітичної хімії школярами або студентами.

ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

У рідинній хроматографії з поверхнею нерухомої фази (НФ) взаємодіють не тільки компоненти розділюваної проби, але і розчинник, що заважає розділенню. У цьому відношенні істотні переваги має газова хроматографія: газ-носіє, що пропускається через колонку і переносить компоненти проби у вигляді їхніх парів, практично не взаємодіє з НФ. Є два основних варіанти газової хроматографії, що розрізняються за природою нерухомої фази і за механізмом розділення компонентів проби:

–газотвердофазна, або, як її частіше називають, газоадсорбційна, хроматографія (ГАХ);

–газорідинна хроматографія (ГРХ).

Для проведення аналізу методами ГАХ або ГРХ використовують ті самі прилади — *лабораторні газові хроматографи*. З практичної точки зору відмінності зв'язані лише з заповненням колонок тим або іншим сорбентом. Але можливості цих методів, їх області застосування досить різні.

Практичне застосування методів газової хроматографії

У газоадсорбційній хроматографії колонку заповнюють твердим сорбентом, на поверхні якого будуть оборотно адсорбуватися компоненти проби. Неоднакові адсорбційні властивості різних компонентів приводять, як і в рідинній хроматографії, до різної швидкості руху компонентів через колонку і, відповідно, до розділення проби.

ГАХ – кращий метод розділення й аналізу легких неорганічних газів, зокрема, компонентів повітря, інертних газів, оксидів азоту і сірки. При кімнатній температурі добре визначаються СО, СО₂ і легкі вуглеводневі гази. Добре розділяються *неполярні* речовини. При досить довгих колонках, активних адсорбентах і правильно підібраній температурі колонки методом ГАХ удається розділяти навіть ізотопи (наприклад, одержують роздільні піки протію та дейтерію). При визначенні *полярних* речовин метод ГАХ часто дає незадовільні результати, тому що такі речовини занадто міцно адсорбуються на поверхні багатьох сорбентів. Проте на деяких полімерних сорбентах методом ГАХ можна визначати навіть такі полярні сполуки, як вода. Газоадсорбційна хроматографія дозволяє визначати і сліди металів, але їх треба заздалегідь переводити в леткі гідриди або міцні леткі хелатні комплекси з відповідними органічними реагентами, наприклад β-дикетонами. Цей прийом називають *реакційною хроматографією*.

У газорідинній хроматографії колонка містить нерухому рідку фазу (НРФ), нанесену на поверхню твердого інертного сорбенту або на внутрішню поверхню самої колонки (капілярної). По механізму розділення ГРХ є *розділювальною* хроматографією, тобто має багато загального з процесом екстракції. Компоненти проби рухаються повільніше, ніж газ-носіє, оскільки розчиняються в НРФ, а потім знову вилучаються з неї новими

порціями газу-носія. Якщо коефіцієнти розподілу компонентів проби між газом-носієм і НРФ неоднакові, вони рухаються через колонку з різною швидкістю, розділяються і виходять з колонки по черзі.

Метод ГРХ – більш широко використовуваний варіант хроматографічного аналізу, ніж ГАХ. На відміну від ГАХ, він застосовується в основному для розділення і визначення органічних речовин (як полярних, так і неполярних). Перевагою ГАХ є лише можливість проводити розділення речовин при більш високих температурах колонки (300 °С и вище). При таких температурах метод ГРХ може давати незадовільні результати через випаровування нерухої рідкої фази.

ГРХ – незамінний метод аналізу рідких нафтопродуктів. Але температура кипіння всіх компонентів проби не повинна перевищувати 350 °С, а при випаровуванні не повинні йти хімічні реакції. На хроматограмі бензину можна побачити десятки піків різних індивідуальних вуглеводнів; на хроматограмі гасу або дизельного палива – кілька сотень піків. Але метод ГРХ не можна застосувати для аналізу асфальту або важкого мазуту, оскільки випаровування цих нафтопродуктів вимагає настільки високих температур, що компоненти проби почнуть окислятися і руйнуватися (піроліз).

Інша важлива область застосування ГРХ – аналіз об'єктів навколишнього середовища. Наприклад, так визначають пестициди в ґрунтах і біологічних об'єктах, ароматичні вуглеводні (бензол, толуол і т.п.) у повітрі і т.п.

Значно рідше метод ГРХ застосовують у клінічному аналізі й в аналізі лікарських препаратів. У цих випадках у пробах часто присутні хімічно нестійкі речовини (ферменти, гормони, антибіотики і т.п.), які не удається випаровувати без хімічних перетворень. Тут має перевагу метод рідинної хроматографії, в якому випаровування проби замінюється більш придатним процесом її розчинення. Інша можливість – метод *реакційної* хроматографії, тобто розділювані речовини заздалегідь перетворюють у більш стійкі і леткі продукти. Наприклад, для газохроматографічного розділення амінокислот найпростіше попередньо перевести всі амінокислоти в однотипні ефіри, а потім увести суміш отриманих ефірів у хроматограф. А для аналізу полімерів спочатку спеціально проводять повний піроліз досліджуваного матеріалу (наприклад, каучуку), потім аналізують продукти піролізу за методом ГРХ, а вже за результатами цього аналізу роблять висновок про склад і властивості вихідного полімеру. Такий варіант аналізу називають *піролітичною хроматографією*.

Сорбенти і нерухомі рідкі фази

Якщо в рідинній хроматографії як сорбенти найчастіше застосовували оксид алюмінію і целюлозу, то як сорбенти для газорідинної хроматографії беруть перероблені діатоміти (викопні продукти мінералізації древніх одноклітинних організмів). Найбільше поширення одержали діатомітові сорбенти, що випускаються під умовними назвами: сферохром, хроматон, карбохром, целіт, кізельгур тощо. Іноді як сорбенти в методі ГАХ застосовують силікагелі, природні цеоліти, активне вугілля, графітовані сажі. Носіями НРФ у методі газорідинної хроматографії можуть бути навіть дрібні скляні кульки або бита цегла. Дуже інертні, але трохи менш стійкі до високих температур полімерні сорбенти на основі фторовмісних органічних речовин або співполімерів стиролу і дивінілбензолу. Умовні назви цих сорбентів:

поліхроми, полісорби, хромосорби, порпаки тощо. Їх переважно застосовують у методі ГРХ як носіїв НРФ.

Конструкція та принципи роботи газового хроматографа

У схему будь-якого газового хроматографа входять: балон із газом-носієм (азотом або гелієм); блок підготовки газу-носія; дозатор (випарник); колонка; термостати випарника і колонки; детектор; реєструюча апаратура (самописець, комп'ютер тощо). Підготовка газу-носія має на увазі його очищення від мікродомішок. Одночасно встановлюють необхідні параметри тиску газу і швидкості його руху через колонку. Точно виміряний об'єм рідкої (або іноді газоподібної) проби швидко вводять у потік газу за допомогою шприца, проколюючи ним гумову прокладку і відзначаючи момент уведення проби у випарник. Інший спосіб уведення проби – використання спеціальних кранів-дозаторів. Об'єм рідкої проби становить від 0,5 до 10 мкл.

Температуру у випарнику створюють набагато більш високу, ніж температура кипіння найменш леткого компонента проби. Після випаровування компоненти проби попадають у хроматографічну колонку.

Колонки виготовляють з інертних матеріалів (скло, кварц, сталь, мідь). Колонки можуть бути *насадочними* або *капілярними*.

Насадочні колонки вигнуті у вигляді U-подібної трубки або спіралі, вони порівняно короткі (до 6 м) і мають порівняно великий внутрішній діаметр ≈ 1 см. У середині насадочної колонки знаходиться дрібнодисперсний сорбент, на поверхню якого нанесено НРФ (нерухому рідку фазу).

Капілярні колонки мають набагато більшу довжину (до 500 м, звичайно 50 – 100 м) і менший діаметр, ніж у насадочних колонок (0,1 – 0,2 см). НРФ наносять на внутрішні стінки капілярної колонки. Капілярні колонки є гнучкими, їх намотують на спеціальні катушки.

У ході розділення компонентів проби температура колонки може бути постійною (*ізотермічний режим*) або поступово підвищуватися (*режим програмування*). Якщо число компонентів досліджуваної суміші невелике, і вони відносно близькі за температурами кипіння й іншими властивостями, програмування температури не проводять. Однак суміші, компоненти яких істотно розрізняються за молекулярною масою і температурою кипіння, в ізотермічному режимі розділити не вдається. При порівняно низькій температурі колонки аналіз йде занадто довго, а піки малолетких компонентів розмиваються і накладаються один на одний. А при високій температурі колонки найбільш легкі (леткі) компоненти проби моментально проскакують через колонку і виходять одним піком. Тому розділення складних сумішей проводять не в ізотермічному режимі, а в режимі програмування, тобто поступово збільшують температуру колонки. Зрозуміло, температура колонки повинна залишатися більш низькою, ніж температури розкладання і випаровування НРФ. Наприклад, після введення проби температуру колонки підвищують від початкового значення 80°C до кінцевого значення 200°C зі швидкістю 5 градусів у хвилину (лінійне програмування). Спочатку, поки колонка відносно холодна, у ній ефективно розділяються легкі компоненти, а наприкінці аналізу в дуже гарячій колонці ефективно розділяються найбільш важкі компоненти. Заданий температурний режим забезпечується за допомогою спеціального термостата, керованого заздалегідь заданою програмою.

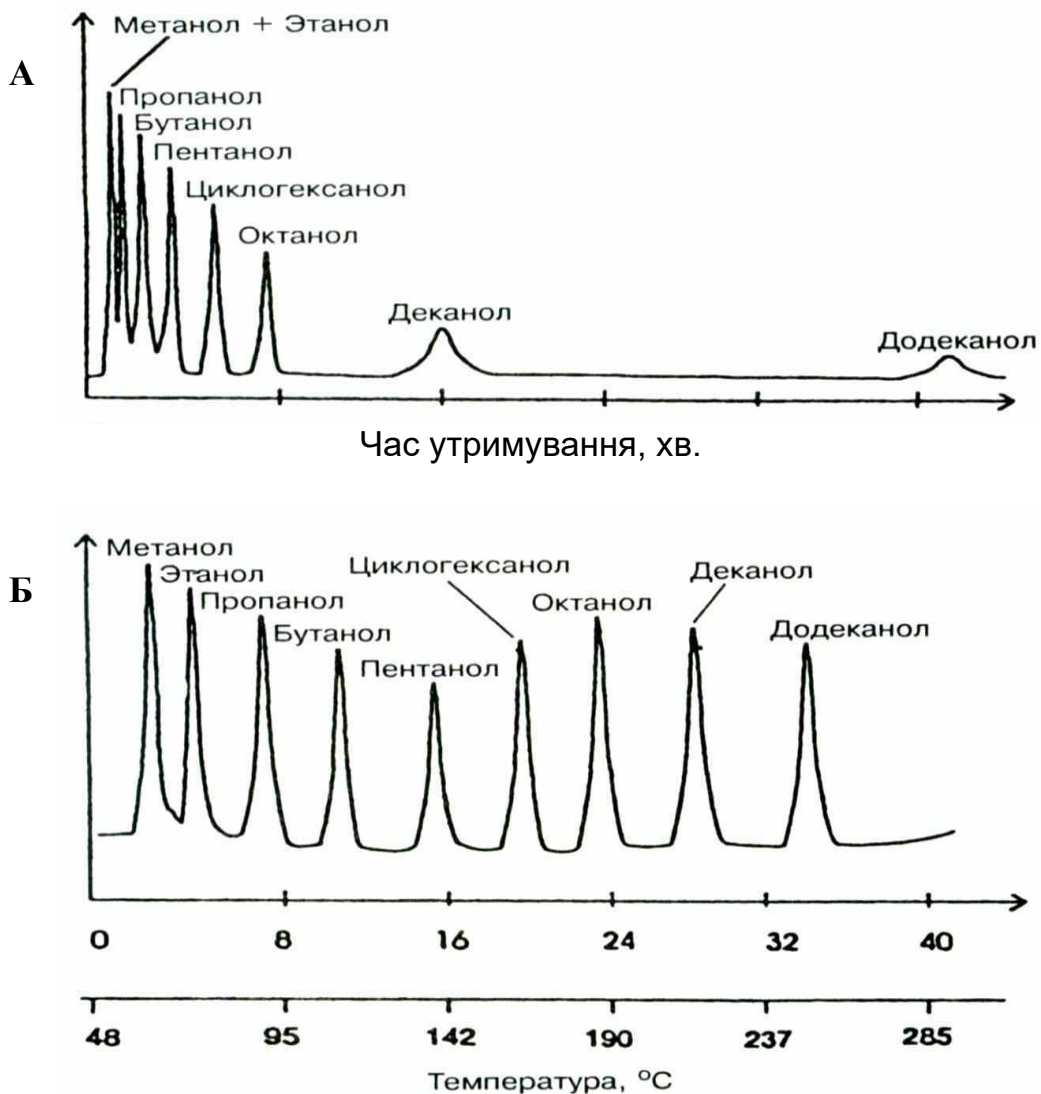


Рис. 3.4. Вигляд хроматограми суміші спиртів, отриманої на одній і тій ж НРФ в ізотермічному режимі (А) і при програмуванні температури колонки (Б)

Газ-носії, що виходить із колонки разом з компонентами проби проходить через детектор. Як правило, для порівняння через інший канал детектора в цей же час подається газ-носії, що не містить компонентів проби. Відгук детектора, викликаний різницею якої-небудь фізичної властивості газу в обох каналах, підсилюється і подається на самописець, що малює хроматограму, або перетворюється в цифрову форму для комп'ютерної обробки з наступною видачею готової хроматограми на екран або на друк. У ході обробки практично миттєво визначається точне положення, висота і площа кожного піка, по заздалегідь заданих формулах проводиться розрахунок концентрацій компонентів. Деякі сучасні хроматографи оснащені базами даних з властивостями усіх передбачуваних компонентів проби і програмним забезпеченням для автоматичного віднесення піків (так називані *системи комп'ютерної ідентифікації*). Користувач системи одержує не тільки хроматограму проби, але і таблицю, в якій перераховані назви ідентифікованих компонентів і зазначена концентрація кожного.

Детектори в газовій хроматографії

Найчастіше хроматограми реєструють із використанням *катарометра* (детектора по теплопровідності). Сигнал, формований катарометром (відгук), визначається різницею між теплопровідністю газу, що виходить з колонки в даний момент часу, і теплопровідністю чистого газу-носія. Відгук з'являється, коли у вихідному з колонки газі з'являється домішка одного з компонентів проби, а після закінчення виходу цього компонента відгук падає до нуля. Катарометр є універсальним детектором, тобто він реагує на будь-які компоненти проби, за винятком тих, у яких теплопровідність парів не відрізняється від теплопровідності чистого газу-носія. За інших рівних умов відгук катарометра залежить від природи визначуваної речовини. Коефіцієнти чутливості катарометра до різних речовин можна знайти в довідковій літературі або встановити дослідним шляхом.

Набагато більш чутливий полум'яно-іонізаційний детектор (ДІП). Усередині такого детектора між двома металевими електродами горить водневе полум'я, в котре попадає газ, що виходить із хроматографічної колонки. Чистий газ-носіє не викликає появи в полум'ї іонів, і електропровідність полум'я практично дорівнює нулю. Не викликає відгуку і вихід з колонки неорганічних домішок. Однак поява будь-яких органічних речовин (компонентів проби) і їх горіння в полум'ї веде до утворення іонів, до різкого збільшення електропровідності полум'я. Сила відповідного струму і буде відгуком детектора, прямо пропорційним вмісту органічної речовини у газі, що виходить з колонки. Природа органічної речовини не має істотного значення, коефіцієнти чутливості ДІП до різних органічних речовин практично однакові.

Існують і ще більш чутливі детектори, в яких відгук формується іншими способами (детектор електронного захвату, фотоіонізаційний детектор, термоіонний детектор і т.п.). Ці детектори не універсальні, а селективні, тобто їх відгук формується лише деякими речовинами, що виходять із хроматографічної колонки. Так, детектори електронного захвату реагують на сполуки, до складу яких входять галогени, але не реагують на вуглеводні.

Усі перераховані вище детектори є *диференціальними*, тобто вони вимірюють концентрацію домішки в газі-носії, що виходить з колонки *в даний момент часу*. Існують і *інтегральні* детектори, що вимірюють сумарну кількість речовин-домішок, що пройшли через детектор. Хроматограма суміші органічних речовин, записана із застосуванням інтегрального детектора, має ступінчасту форму, вона схожа на полярограму суміші іонів. За такими хроматограмами теж можна проводити якісний і кількісний аналіз суміші, але інтегральні детектори на практиці використовують рідше, ніж диференціальні. Надалі передбачається, що хроматограми сумішей записані з застосуванням диференціальних детекторів, тобто містять ряд піків.

Вигляд хроматограми і параметри піків

Якщо компоненти проби добре розділені, а детектор є універсальним, число піків на хроматограмі відповідає числу компонентів. Якщо коефіцієнти розподілу компонентів між РФ і НФ не залежать від концентрації, форма

пиків відповідає кривій нормального розподілу, тобто піки симетричні (рис. 3,5).

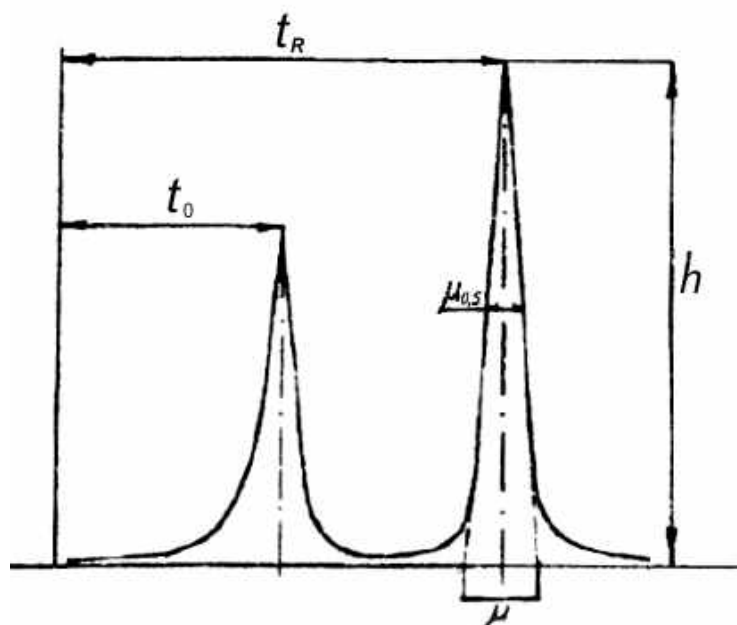


Рис. 3.5. Параметри хроматографічного піка:

t_R – час від моменту введення проби до проходження компонента через детектор. Цю величину називають вимірним часом затримування. На хроматограмі йому відповідає відстань l (у міліметрах або сантиметрах) – від початку запису даної хроматограми до абсциси максимуму піка. Величина t_R складається з двох складових: часу перебування компонента в рухомій фазі (t_0) і часу перебування в нерухомій фазі (t'_R). Значення t_0 невелике, його визначають за часом проходження через колонку компонента проби, що не сорбується, або чистого газу-носія;

t'_R – виправлений час затримування, його знаходять по різниці:

$$t'_R = t_R - t_0;$$

$t'_{R_{отн}}$ – відносний час затримування. Це безрозмірна величина обчислюється як відношення виправлених часів затримування даного піка і деякої іншої речовини, умовно прийнятої як стандарт.

$$t'_{R_{отн}} = \frac{t_{R_i} - t_0}{t_{R_{cm}} - t_0} = \frac{t'_R}{t'_{R_{cm}}}$$

Кожний пік має ряд числових характеристик (параметрів), які вимірюють на хроматограмі або розраховують за безпосередньо вимірними величинами. Перша група параметрів (характеристика затримування) характеризує положення піка, вони залежать не від концентрації компонентів, а від їх природи: виправленні часи затримування краще відтворювані, ніж t , і точніше характеризують компоненти проби. Перевага відносних часів затримування: вони практично не залежать від швидкості руху газу-носія, а тому дозволяють більш надійно ідентифікувати компоненти. Ще краще застосовувати для цієї мети логарифмічні індекси

затримування (індекси Ковача). Цей спосіб використовується в якісному аналізі об'єктів навколишнього середовища й в аналізі нафтопродуктів (звичайно при ізотермічних розділеннях). Індекс I_x характеризує затримування речовини X в даній колонці при деякій постійній температурі. Положення піка X на отриманій хроматограмі порівнюють із положенням піків двох насичених вуглеводнів нормальної будови (*n*-алканів). Мається на увазі, що додаються спеціально в пробу в якості стандартних речовин *n*-алкани, між піками яких знаходиться пік X. Індокси затримування *n*-алканів вважаються рівними числу вуглецевих атомів у їхніх молекулах, помноженому на 100, тобто індекс затримування метану дорівнює 100, етана – 200, пропану – 300, *n*-бутану – 400 і т.д. Положення піків всіх інших сполук визначають саме в цій шкалі. Значення індексу Ковача розраховують методом лінійної інтерполяції по логарифмах виправлених часів затримування. При цьому використовують формулу:

$$I_x = 100 \left[\frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} + n \right],$$

де $t'_{R(n)}$ і $t'_{R(n+1)}$ – виправленні часи затримування *n*-алканів, молекули яких містять *n* і *n*+1 атомів вуглецю, а $t'_{R(x)}$ – виправлений час затримування X. Відзначимо, що при повторному введенні проби (навіть на іншому хроматографі) значення індексів відтворюються з точністю до десятих часток одиниці. Індокси Ковача майже не змінюються зі зміною температури і швидкості газу-носія, але сильно змінюються при переході до інших нерухомих фаз.

Інша група параметрів описує форму і площу одиничного хроматографічного піка (рис. 3.5). Це висота піка (*h*), ширина піка біля основи (μ), ширина на половині висоти (напівширина, $\mu_{0,5}$), площа (*S*). Площі піків звичайно вимірюють електронним інтегратором. Якщо пік симетричний, можна приблизно оцінити його площу і без інтегратора, вручну, – як добуток висоти піка на його напівширину.

Третя група параметрів описує ступінь накладання двох сусідніх піків на хроматограмі. Найбільш важливий параметр – *вирішення* R_s . Цей параметр іноді називають *критерієм розділення*.

Зміст

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 1

<u>1. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ</u>	3
<u>Класифікація оптичних методів аналізу</u>	4
<u>Колір і спектр</u>	4
<u>Основний закон світлопоглинання</u>	6
<u>Позначення й терміни для характеристики поглинання світла</u>	7
<u>КОЛОРИМЕТРІЯ ТА ФОТОКОЛОРИМЕТРІЯ</u>	8
<u>Фотоелектроколориметрія</u>	9
<u>Спектрофотометрія</u>	10
<u>НЕФЕЛОМЕТРІЯ, ТУРБІДИМЕТРІЯ</u>	10
<u>Рефрактометрія. Сутність методу</u>	11
<u>Способи рефрактометричного визначення концентрації розчиненої речовини</u>	13
<u>Використання рефрактометрії в аналізі</u>	13
<u>2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ</u>	14
<u>Теоретичні основи кондуктометричного аналізу</u>	14
<u>Електропровідність розчинів електролітів</u>	14
<u>Пряма кондуктометрія. Приклади застосування</u>	15
<u>Кондуктометричне титрування</u>	15
<u>Типи кривих кондуктометричного титрування</u>	16
<u>Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою</u>	16
<u>Криві кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою</u>	17
<u>Крива кондуктометричного титрування NaCl робочим розчином AgNO₃</u>	18
<u>Високочастотна кондуктометрія</u>	19
<u>Потенціометричний аналіз. Класифікація варіантів методу потенціометрії. Вибір електродів</u>	20
<u>Пряма потенціометрія, приклади використання в аналізі</u>	22
<u>Сутність потенціометричного титрування</u>	23
<u>Криві потенціометричного титрування</u>	23
<u>Застосування потенціометричного титрування</u>	24
<u>Кулонометричний аналіз</u>	25
<u>Прямий кулонометричний аналіз та кулонометричне титрування</u>	25
<u>ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ</u>	26
<u>Поляризація і напруга розкладання</u>	27
<u>Полярографія</u>	28
<u>Полярографічна хвиля та її характеристика</u>	28
<u>Загальна характеристика методу полярографії</u>	28
<u>Вольтамперна крива</u>	29
<u>Дифузійний струм</u>	30
<u>Рівняння Ільковича</u>	30
<u>Якісний полярографічний аналіз</u>	30
<u>Кількісний полярографічний аналіз</u>	31

<u>Методика кількісного полярографічного аналізу</u>	31
<u>Амперометрія</u>	32
<u>3. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ</u>	33
<u>Класифікація хроматографічних методів</u>	34
<u>Способи одержання хроматограм</u>	35
<u>РІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ</u>	37
<u>Методи високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ),</u> <u>іонообмінної хроматографії (ІОХ)</u>	38
<u>Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ)</u>	39
<u>Паперова хроматографія</u>	42
<u>ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ</u>	43
<u>Практичне застосування методів газової хроматографії</u>	43
<u>Сорбенти і нерухомі рідкі фази</u>	44
<u>Конструкція та принципи роботи газового хроматографа</u>	45
<u>Детектори в газовій хроматографії</u>	47
<u>Вигляд хроматограми і параметри піків</u>	47