

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Ряд сучасних інструментальних методів хімічного аналізу дозволяють одночасно в одній і тій же пробі виконувати як якісний, так і кількісний аналіз компонентів. Точність аналізу сучасних інструментальних методів порівнювана з точністю класичних методів, а в деяких випадках, наприклад, в кулонометрії – істотно вища. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу (гравіметрія, титриметрія) інструментальні методи аналізу мають ряд переваг: високу чутливість, селективність, експресність, можливість автоматизації і комп'ютеризації процесу аналізу.

До недоліків деяких інструментальних методів аналізу слід віднести дорожнечу приладів, що використовуються, необхідність використання еталонів. Тому класичні методи аналізу, як і раніше, не втратили свого значення і їх застосовують там, де немає обмежень у швидкості виконання аналізу і потрібна висока точність аналізу.

Класифікація інструментальних методів хімічного аналізу

В основу класифікації інструментальних методів хімічного аналізу покладена природа вимірюваного фізичного параметра аналізованого об'єкту, величина якого є функцією кількості речовини. Відповідно до цього всі інструментальні методи розподіляють на три великі групи:

- електрохімічні;
- оптичні;
- хроматографічні.

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричних параметрів (сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики) від концентрації досліджуваної речовини в розчині. Відповідно до рекомендацій ІЮПАК всі електрохімічні методи аналізу розподіляються на дві великі групи:

- методи *без перебігу електрохімічних реакцій* на електродах електрохімічної комірки: кондуктометрія з використанням струмів низьких (50-10000 Гц) і високих частот (більше 1 МГц);
- методи *з перебігом електрохімічних реакцій* на електродах електрохімічної комірки: потенціометрія (за відсутності струму), кулонометрія і вольтамперометрія (під дією струму).

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні параметрів, що характеризують взаємодію електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивність випромінювання збуджених атомів, поглинання монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла тощо. Всі ці параметри є функцією концентрації речовини в аналізованому об'єкті.

Хроматографічні методи – це методи розділення однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах. У цих умовах компоненти суміші розподіляються між двома фазами – рухомою і нерухомою. Розподіл компонентів ґрунтується на відмінності їх коефіцієнтів розподілу між рухомою і нерухомою фазами, що призводить до різних швидкостей перенесення цих компонентів з нерухомої фази у рухому. Після розділення суміші компоненти ідентифікують і визначають різними методами аналізу.

1.1 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Потенціометричний метод аналізу заснований на функціональній залежності потенціалу індикаторного електроду від концентрації досліджуваних іонів. Ця функціональна залежність описується рівнянням Нернста.

Слід відмітити, що абсолютне значення потенціалу електроду виміряти неможливо. Його завжди вимірюють відносно потенціалу іншого електроду, який називають електродом порівняння. Тому для вимірювання потенціалу складають електрохімічну комірку з двох електродів і вимірюють різницю потенціалів, яка називається електрорушійною силою: $EPC = E_1 - E_2$.

Потенціали електродів залежать від природи речовин, активності їх іонів у розчині та температури. Оскільки активність іонів пов'язана з концентрацією, то є можливість визначати концентрацію іонів шляхом вимірювання EPC електрохімічної комірки. Залежність між електрорушійною силою (різницею потенціалів) та концентрацією іонів вперше була встановлена у 1888 р. німецьким хіміком Вальтером Нернстом. Це рівняння записують у вигляді:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від.}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ок} C_{ок}}{f_{від} C_{від}}, \quad (1)$$

де: E та E^0 – електродний потенціал та стандартний електродний потенціал, що вимірюються у вольтах;

R – універсальна газова постійна (8,312 Дж/моль·К);

T – абсолютна температура розчину, К;

n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі;

a – активності окиснювальної та відновлювальної форм редокс-системи;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

f – коефіцієнти активності;

C – молярні концентрації окиснювальної та відновлювальної форм редокс-системи, моль/л.

Очевидно, що при $a_{ox} = a_{red} = 1$, то $E = E^0$. В цьому випадку мова йде про гіпотетичний стандартний 1 М розчин, де коефіцієнт активності кожної розчиненої речовини дорівнює 1, а чисті речовини знаходяться в найбільш стійкому фізичному стані при даній температурі і нормальному атмосферному тиску.

Після заміни констант R і F їх числовими значеннями та переходу від натурального до десяткового логарифму матимемо рівняння, наприклад для температури 25°C :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (2)$$

Окисно-відновними системами є також метали (Ag, Zn, Cd, Sn, Pb та ін.), занурені в розчини. Наприклад, електродний потенціал металевого цинку в розчині підпорядковується рівнянню Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}. \quad (3)$$

Активність металу постійна, вона приймається рівною одиниці. Так як $a_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}}$, то рівняння (3) можна записати:

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \gamma_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}^{2+}} = \\ &= (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \gamma_{\text{Zn}^{2+}}) + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{0p} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}, \end{aligned}$$

(де $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{0p}$ - реальний потенціал).

В розбавлених розчинах коефіцієнти активності іонів близькі до одиниці і тому активність дорівнює концентрації, отже можна користуватись рівняннями Нернста в концентраційній формі:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \quad (4)$$

Рівняння (1)-(4) покладено в основу потенціометричного метода аналізу.

Для потенціометричних вимірювань можливо застосовувати два типи електрохімічних комірок. Якщо обидва електроди занурені в аналізований розчин, то така комірка називається коміркою без переносу. Якщо електрод порівняння сполучають з аналізованим розчином через сольовий місток, то таку комірку називають коміркою з переносом.

У потенціометричному аналізі зазвичай використовують комірку з переносом. Схематично таку комірку зображають таким чином:

Індикаторний електрод		Аналізований розчин		Сольовий місток		Електрод порівняння
--------------------------	--	------------------------	--	--------------------	--	------------------------

Індикаторним називають електрод, потенціал якого визначається активністю іона, що аналізують, відповідно до рівняння Нернста.

Електродом порівняння називають електрод, потенціал якого постійний і не залежить від концентрації іонів, які аналізують.

Сольовий місток служить для запобігання змішування досліджуваного розчину і розчину електрода порівняння. Як сольовий місток використовують насичені розчини солей з близькими значеннями рухливості катіона і аніона:

KCl, KNO₃ тощо. Це дозволяє знизити дифузійний потенціал (E_d) рідинного з'єднання практично до нуля.

Електрорушійну силу (E) електрохімічного ланцюга, наведеного вище, визначають за рівнянням:

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

де: E_d – дифузійний (рідинний) потенціал, В;

$E_{\text{пор}}$ – потенціал електрода порівняння, В;

$E_{\text{інд}}$ – потенціал індикаторного електрода, В.

Електроди для потенціометричного аналізу

У потенціометричному аналізі використовують два типи **індикаторних електродів**:

- електроди, на поверхні яких протікають реакції з обміном електронів, називають електронно-обмінними або окисно-відновними. Такі електроди виготовляють із хімічно інертних металів: платини, золота та ін. В аналітичній практиці застосовують точковий платиновий електрод ЕПВ-1-100, що випускається промисловістю;

- електроди, на поверхні яких протікають реакції обміну іонів. Їх називають іонообмінними або іоноселективними електродами. Основним елементом іонселективних електродів є іоночутлива мембрана, тому їх також називають мембранними.

Залежно від типу мембрани іоноселективні електроди поділяють на:

- електроди з твердими мембранами;
- електроди з скляними мембранами;
- електроди з рідинними мембранами.

Індикаторний електрод повинен задовольняти таким вимогам. Необхідно, щоб його потенціал був відтворюваним, встановлювався достатньо швидко та відповідав рівнянню Нернста. Електрод повинен мати відповідну хімічну стійкість і не реагувати з іншими компонентами розчину, що аналізують. В потенціометрії застосовують металеві та мембранні індикаторні електроди.

Металеві електроди першого роду це металеві пластинки чи дріт, занурені в розчин добре розчиненої солі цього металу. Електроди із срібла, ртуті, кадмію та деяких інших металів є зворотними та дають відтворювані результати. Однак, для багатьох металів (таких, як хром, кобальт та ін.) це не характерно і електроди з цих металів в якості індикаторних не застосовують. Для багатьох електродів відтворюваність потенціалу значно поліпшується, якщо використовувати не просто метал, а його амальгаму (**амальгамні електроди**).

Особливе місце серед індикаторних електродів займають **редокс-електроди**, що служать для вимірювання окисно-відновного потенціалу системи. Як редокс-електродів використовують благородні метали (платину,

золото, іридій) чи графіт. Потенціал таких електродів залежить від відношення концентрацій (активностей) окисненої та відновної форм редокс-пари.

Електроди другого роду це метал, який покрито шаром малорозчинної сполуки цього металу та зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим же аніоном. До них відносяться хлорсрібний та каломелевий електроди. Електроди другого роду часто застосовують в якості електродів порівняння.

Електроди з твердими мембранами. У таких електродах мембрана виготовлена із малорозчинної кристалічної речовини з іонним типом електричної провідності. Конструктивно електрод є трубкою діаметром близько 1 см, виготовленою з інертного полімеру (зазвичай з полівінілхлориду), до торця якої приклеєна тонка (~0,5 мм) мембрана. Всередину трубки заливають внутрішній розчин порівняння, в який занурюють електрод порівняння.

В наш час промисловість випускає електроди з твердими мембранами, які селективні до F^- -іонів (мембрана створена на основі монокристалу LaF_3), до Cl^- , Br^- і I^- -іонів (мембрана на основі суміші аргентум сульфіді і відповідного аргентум галогеніді).

Електроди зі скляними мембранами виготовляють із спеціального електродного скла, до складу якого входять оксиди алюмінію, натрію, калію, бору та ін. Мембрана таких електродів є тонкостінною кулькою (~0,1 мм), діаметром 5-8 мм.

Нині промисловість випускає скляні електроди, селективні тільки до катіонів H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ . В цих електродах не тільки мембрана, але й сам корпус виготовлені зі скла.

Електроди з рідинними мембранами. У таких електродах рідкі мембрани, які є розчинами іонообмінних речовин в органічних розчинниках, відділяють від аналізованого розчину гідрофобними дрібнопористими плівками, пористими дисками або гідрофобізованими керамічними діафрагмами. Їх основним недоліком є поступове вимивання аналізованим розчином іонообмінника, що скорочує термін роботи електрода.

Цих труднощів вдалося уникнути після розробки електродів з плівковими мембранами. В таких електродах у тонку мембрану із гідрофобного полімеру (полівінілхлориду) вводять пластифікатор і розчинену в ньому електрод-активну речовину, яка вступає в іонообмінну реакцію з аналізованим іоном у розчині. Зараз промисловість випускає плівкові іонселективні електроди на катіони Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , електроди для визначення загальної твердості води, на галогенід-іони, на іони NCS^- , NO_3^- . В літературі описані електроди і на інші іони.

Електроди порівняння повинні мати стійкий та відтворюваний в часі потенціал. В якості електродів порівняння застосовують електроди другого роду: хлорсрібний та каломелевий. Хлорсрібний електрод це срібний дріт, покритий шаром $AgCl$ та занурений в розчин KCl . Каломелевий електрод складається із металевої ртуті, каломелі Hg_2Cl_2 та розчину KCl . Потенціали хлорсрібного і каломелевого електродів визначені при різних концентраційних

та температурних умовах і приведені у довідниках. Сучасна конструкція електродів порівняння конструктивно з'єднана із сольовим містком.

Вимірювання ЕРС електрохімічних ланцюгів

Суттєвим є спосіб визначення потенціалу. В заводських лабораторіях нерідко використовують **метод некомпенсаційного визначення потенціалу**, при якому ці два електроди підключають до вольтметра через високоомний опір. Такий спосіб простий в апаратурному відношенні і ним можна користуватись при дослідженнях, що не потребують високої точності. Основний недолік цього методу полягає в тому, що в момент визначення різниці потенціалів через розчин проходить електричний струм. Внаслідок цього електроди поляризуються, концентрація визначуваних іонів поблизу поверхні електрода змінюється, а продукти електролізу можуть відкладатись на електродах. Ці явища нерідко порушують співвідношення між концентрацією іонів у розчині і потенціалом електрода. Більш точним є **компенсаційний метод визначення потенціалу**, в якому різницю потенціалів вимірюють без струму в колі. Для цього користуються спеціальними приладами – потенціометрами, які дозволяють вимірювати потенціали електродів з великою точністю. В наш час промисловість випускає для цих цілей спеціальні прилади: рН-метри та іономіри. Найбільш поширеним є іономір ЕВ-74 із стрілковою індикацією та іономіри И-130 і И-140 з цифровою індикацією, а також рН-метр мілівольтметр рН-121. На цих приладах можливо вимірювати не тільки ЕРС, але й рН розчинів, або рХ, де Х – катіон або аніон, до якого селективний даний іонселективний електрод.

Класифікація методів потенціометричного аналізу

Методи потенціометричного аналізу поділяються на два види:

- пряма потенціометрія, або іонометрія;
- потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія. Метод прямої потенціометрії ґрунтується на визначенні концентрації аналізованого іона безпосередньо за виміряною ЕРС електрохімічного ланцюга, що містить відповідний іонселективний електрод. Розрахунок може бути виконаний за вже наведеним рівнянням Нернста, якщо відомі всі параметри, що входять у це рівняння. Проте величини коефіцієнта активності (f_a) і дифузійний потенціал (E_d) наперед невідомі, і тому використовують прийоми, що дозволяють обійти ці труднощі (метод градувального графіка або метод добавок).

Метод градувального графіка. За цим методом наперед будують градувальний графік в координатах $EPC - \lg C$ із використанням стандартних розчинів аналізованого іона, які мають однакову іонну силу розчинів. У цьому випадку f_a і E_d залишаються сталими і графік стає лінійним. Потім, за тієї ж

іонної сили, вимірюють ЕРС ланцюга з аналізованим розчином і за графіком визначають концентрацію розчину. Приклад визначення наведений на рис. 1.

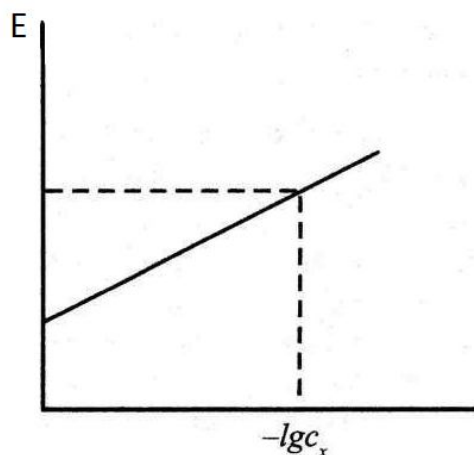


Рисунок 1 – Градувальний графік для визначення концентрації методом прямої потенціометрії

Метод добавок. Це група методів, що ґрунтується на введенні в аналізуємий розчин добавки – розчину речовини, що аналізують з відомою концентрацією. Добавка може бути одноразовою – метод одиничної добавки; дворазовою – метод подвійної добавки; багаторазовою – метод багатократних добавок.

Розглянемо принцип цього методу на прикладі одиничної добавки. Для цього заздалегідь визначають крутизну S-електродної функції використовуваного іонселективного електрода. Потім вимірюють ЕРС (E_x) в точно відміряному об'ємі $V_{ан}$ аналізованого розчину. Після цього в розчин вводять точно відміряний об'єм добавки $V_{доб}$ із концентрацією $C_{доб}$ аналізованого іона і вимірюють зміну ЕРС (ΔE). Якщо $V_{ан} \gg V_{доб}$, то розведенням розчину нехтують і концентрацію аналізованого розчину $C_{ан}$ розраховують за формулою:

$$C_{ан} = \frac{C_{доб} \cdot V_{доб}}{V_{ан} (10^{\Delta E / S} - 1)}.$$

Введення добавки за вказаних умов істотно не змінює іонну силу розчину. Тому при використанні методу добавок немає необхідності регулювати іонну силу розчину для підтримки постійності E_d і f_a . Метод добавок в іонометрії використовують найчастіше в різних його варіантах.

Метод іонометрії характеризується високою експресністю, достатньо високою точністю і селективністю. Метод знайшов використання у різних областях хімії, біохімії, медицини і фармації.

Потенціометричне титрування. Метод потенціометричного титрування оснований на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною ЕРС в електрохімічному ланцюгу, що містить індикаторний електрод. Як впливає з основного рівняння потенціометрії (рівняння Нернста), при різкій зміні концентрації іона в точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС. З цього

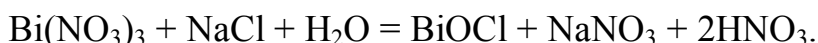
виходить, що індикаторний електрод повинен бути селективним до іонів, які визначають, або до одного з іонів титранту.

Наприклад, при кислотно-основному титруванні як індикаторний електрод може бути використаний іоноселективний електрод (скляний електрод); при аргентометричних титруваннях – селективний до аргентум- або до відповідного галогенід-іону. При окисно-відновному титруванні необхідно використовувати окисно-відновний електрод, здатний реагувати на зміну окисно-відновного потенціалу в системі, що титрується, наприклад, платиновий.

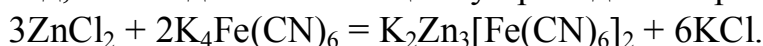
Класифікація потенціометричних методів аналізу така ж, як і звичайних титриметричних методів: в його основі лежать різні типи хімічних реакцій. У потенціометричному титруванні використовують усі види титрувань: окисно-відновне, кислотно-основне, осаджувальне і комплексонометричне.

1. Методи осадження та комплексоутворення.

Широко розповсюджене титрування розчином нітрату срібла. Так можна визначати аніони та їх суміші, що утворюють малорозчинні осадки з іонами срібла, наприклад, хлориди, броміди, йодиди, роданіди, фосфати та інші. Розчином хлориду натрію, навпаки, можна титрувати іони срібла, вісмуту, наприклад:



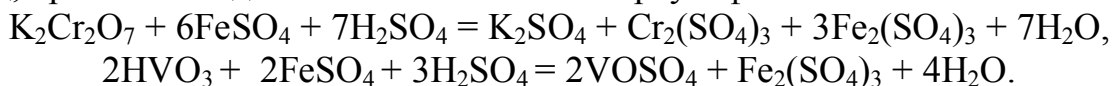
Гексаціаноферат(II) калію утворює малорозчинні солі з катіонами міді, цинку, кадмію, свинцю, срібла, це можна використати для визначення цих катіонів. Так, наприклад, взаємодія з солями цинку проходить за рівнянням:



Можна вказати також на титрування іонів міді(II) розчином роданіду калію, іонів молібдата – розчином хлориду барію, іонів уранілу – розчином фосфату натрію та інше. На реакціях комплексоутворення базується титрування катіонів алюмінію, берилію, магнію розчином фториду натрію.

2. Методи окиснення – відновлення.

В даних методах можна використовувати розчини окиснювачів та відновників. Часто використовують розчин сульфату заліза(II), яким титрують, наприклад, хром та ванадій після їх окиснення персульфатом амонію:



Використовують також розчин арсеніту натрію для визначення хромату в присутності ванадатів, бо останні не відновлюються. Сильний відновник – розчин солі титану(III) – можна використовувати для визначення заліза та міді в суміші: спочатку Fe(III) перетворюється в двовалентне, а потім відновлюється Cu(II) до одновалентної. Існують і методи титрування іншими сильними відновниками, наприклад розчинами солей Cr(II) чи Sn(II), хоча робота з такими розчинами пов'язана з необхідністю захисту їх від дії кисню повітря.

3. Методи кислотно – основного титрування.

Потенціометричне титрування використовують для визначення сильних і слабких кислот та їх солей у тих випадках, наприклад, коли не можна застосувати кольорові індикатори.

Точку еквівалентності при потенціометричному титруванні визначають графічним методом на кривій титрування. Звичайно використовують одну з наступних видів кривих титрування: інтегральну, диференційну або криву Грана, вигляд яких наведений на рис. 2.

Диференційна крива титрування (рис.2, б) будується в координатах:

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} - V_T.$$

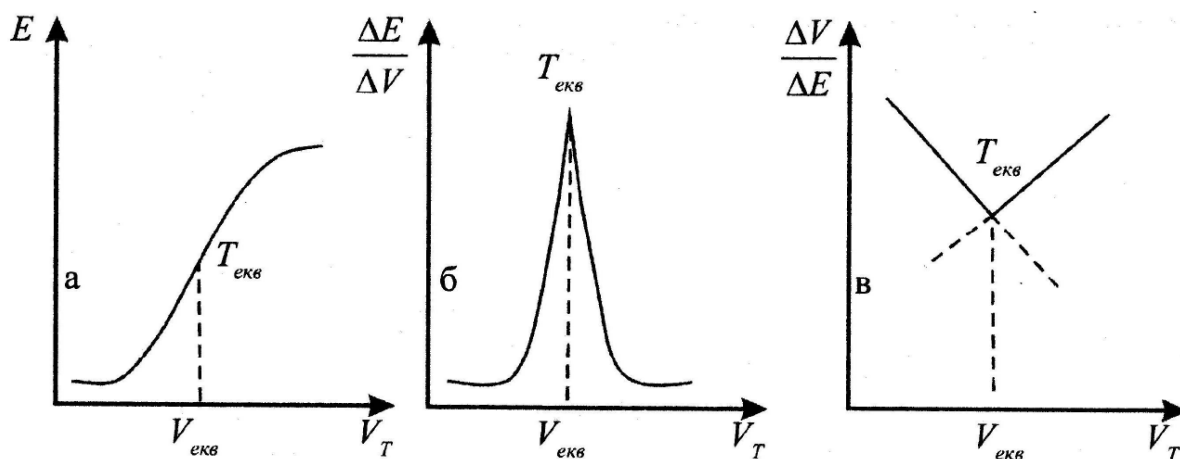
Точка еквівалентності відповідає об'єму титранта (V_T) у максимумі цієї кривої. Диференційна крива титрування дає точніше визначення точки еквівалентності, ніж інтегральна.

У методі Грана (рис. 2, в) крива титрування будується в координатах:

$$\frac{\Delta V}{\Delta E} - V_T.$$

Точка еквівалентності відповідає об'єму титранта на перетині двох прямих ліній.

Цією кривою зручно користуватися для визначення точки еквівалентності під час титрування розбавлених розчинів.



- а – інтегральна крива титрування;
- б – диференційна крива титрування;
- в – крива титрування Грана.

Рисунок 2 – Криві потенціометричного титрування

Метод потенціометричного титрування точніший, ніж іонометрія. Його можливості значно розширилися з розробкою нових іонселективних електродів як індикаторних. Метод застосовують під час аналізу каламутних, забруднених і забарвлених розчинів у змішаних і неводних розчинниках.

Всі методи потенціометрії можуть бути легко автоматизовані. Промисловість випускає ряд автоматичних потенціометричних титраторів як лабораторного, так і промислового призначення.

Автоматизація потенціометричного титрування

Потенціометричні вимірювання порівняно просто автоматизувати. В наш час створені автоматичні прилади для титрування – автотитратори. Автотитратор чи блок автоматичного титрування типу БАТ-15 випускається в комплекті з бюреткою та рН-метром – мілівольтметром, що має діапазон вимірювань в одиницях рН від -1 до $+14$ (-100 ± 1400 мВ). Схема установки для автоматичного титрування приведена на рис. 3.2.

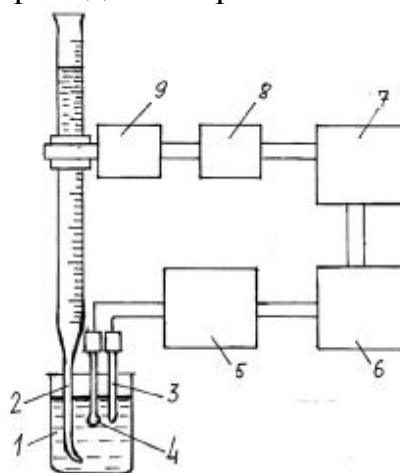


Рис. 3.2. Схема установки для автоматичного титрування

В розчин 1, що аналізується, вводиться дозуюча трубка 2 для подачі титранту, індикаторний електрод 4 (скляний чи платиновий) та хлорсрібний електрод порівняння 3. Подача титранту до розчину регулюється клапаном 9. Напруга E_x , пропорційна ЕРС системи, з виходу рН-метра – мілівольтметра 5 подається на вхід БАТ-15, де порівнюється з раніш заданою напругою на задатчику кінцевої точки титрування ($E_{КТТ}$) 6. Різниця заданої та дослідно встановленої величини $E_x - E_{КТТ}$ через підсилювач 7 подається на безконтактне електродне реле 8, яке керує роботою електромагнітного клапана 9, що відкриває чи закриває подачу титранту. При $E_x = E_{КТТ}$ клапан завершує подачу титранту. Об'єм робочого розчину відраховують по бюретці. Похибка титрування на цій установці не перевищує $\pm 1\%$.

1.2 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Характеристика та теоретичні основи методу

Вольтамперометрія – це група електрохімічних методів аналізу, в основу яких покладено електроліз (електровідновлення або електроокиснення)

речовини, що визначається за певних умов. При проведенні вольтамперометричного аналізу вивчається залежність сили струму від напруги, прикладеної до електродів.

Електролізер у вольтамперометрії містить два електроди, що сильно відрізняються розмірами поверхонь. Робочий електрод, на якому відбуваються процеси окиснення або відновлення, називається *мікроелектродом* і він обов'язково повинен мати відносно малу поверхню ($S=0,01\div0,03\text{ см}^2$). Другий електрод має поверхню в сотні разів більшу і називається *макроелектродом*.

Під час протікання струму через комірку його густина (яка визначається як I/S) на мікроелектроді в сотні разів більша, ніж на макроелектроді. Тому мікроелектрод сильно поляризується і внаслідок цього на ньому з великою швидкістю перебігають процеси електровідновлення або електроокиснення. Через малу густину струму на макроелектроді він не поляризується, і його потенціал залишається сталим. Для одержання вольтамперометричної кривої безперервно підвищують потенціал на мікроелектроді з певною швидкістю, але не більше 200 мВ/хв.

Процес електролізу за вказаних умов розглянемо на прикладі відновлення катіона металу в розчині:



Напруга (E), прикладена до електродів, може бути описана рівнянням:

$$E = E_a - E_k + I \cdot R, \quad (2)$$

де: E_a і E_k – потенціали аноду і катоду, В;

I – сила струму, що проходить через розчин комірки, А;

R – електричний опір розчину в комірці, Ом;

У вольтамперометрії для усунення третього доданку цього рівняння в розчин комірки вводять високопровідний фоновий індиферентний електроліт, який істотно знижує величину R . Оскільки електроліз проводять при струмах $\sim 10^{-5}$ А, то величиною $I \cdot R < 1 \cdot 10^{-3}$ можна знехтувати.

Якщо прикладена напруга буде менше потенціалу виділення катіонів $E_{\text{вид}}$, то їх відновлення не спостерігається, а сила струму в ланцюгу дорівнює нулю. Після перевищення потенціалу виділення через розчин комірки починає протікати струм, оскільки почався процес відновлення катіонів за рівнянням (1). Зі збільшенням напруги струм починає зростати, оскільки зростає швидкість відновлення катіонів на мікроелектроді. При цьому концентрація катіонів, що відновлюються, у приелектродному шарі мікроелектрода знижується. Проте зниження сили струму при цьому не відбувається, оскільки в результаті дифузії з маси розчину в приелектродний шар надходять нові порції невідновлених катіонів. Цей процес триватиме доти, доки швидкість відновлення катіонів не досягне швидкості дифузії невідновлених катіонів у приелектродному просторі мікроелектрода. Починаючи з цього моменту, зростання напруги не призводить до зростання сили струму. Сила струму

досягає максимального граничного значення і називається *граничним дифузійним струмом* ($I_{гр}$).

Графічна залежність між напругою і силою струму одержала назву вольтамперометричної кривої, або полярограми. Типовий вигляд її представлений на рис. 3.

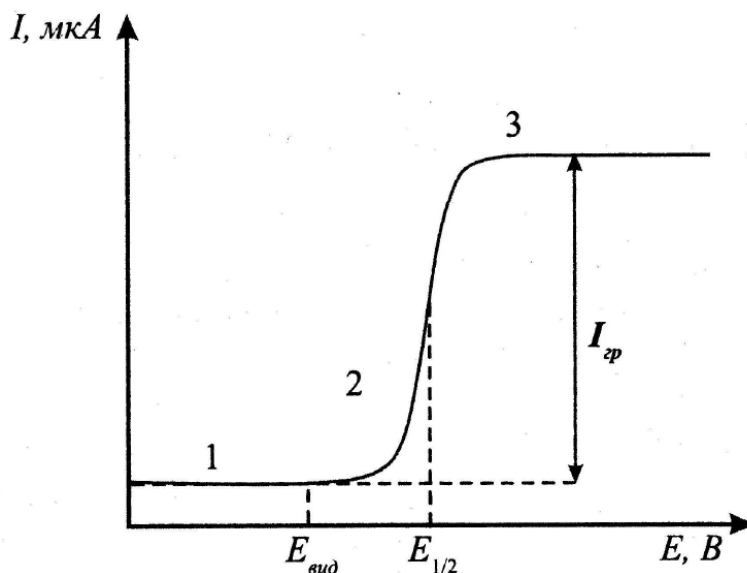


Рисунок 3 – Вольтамперометрична крива (полярограма)

Ділянка 1 на полярограмі називається *залишковим струмом*. Його величина має порядок 10^{-7} А і обумовлена процесами відновлення домішок в розчині, у тому числі і розчиненого кисню, а також струмом заряджання або конденсаторним струмом. Утворення струму заряджання пов'язано з тим, що при одержанні полярограми між поверхнею мікроелектрода і розчином утворюється оболонка з іонів фонового електроліту, що не відновлюються. Ця система поводить як конденсатор. При заряджанні такого конденсатора і виникає струм заряджання.

Ділянка 2 на полярограмі – це *ділянка дифузійного струму*, а ділянка 3 – *ділянка граничного дифузійного струму*. Його значення визначається концентрацією катіона, що відновлюється. Величина $E_{вид}$ відповідає потенціалу виділення катіона, після якого починає зростати дифузійний струм при зростанні напруги.

Потенціал $E_{1/2}$ називається **потенціалом напівхвилі**. Його величина не залежить від концентрації речовини, яку аналізують, а визначається тільки її природою та умовами зняття полярограми.

Вольтамперометричні методи аналізу з використанням ртутного електрода називають полярографічними.

Полярографія – це вольтамперометричний метод аналізу, в якому як мікроелектрод використовується крапельний ртутний електрод. Полярографію як метод аналізу запропонував у 1922 р. чеський електрохімік Ярослав

Гейровський. Цей метод знайшов широке застосування в хімії. В 1959 р. за це відкриття Гейровський одержав Нобелівську премію.

Полярографія з використанням крапельного ртутного електрода одержала назву **класичної полярографії**. Крапельний ртутний мікроелектрод є скляним капіляром діаметром 0,03-0,05 мм та завдовжки декілька сантиметрів, з якого зі швидкістю 1-10 крапель за 1 с витікає ртуть в розчин, який аналізують. Швидкість витікання ртуті регулюється висотою стовпа ртуті, що знаходиться у спеціальному резервуарі, сполученому з капіляром гумовою трубкою.

Ртутний крапельний електрод має ряд переваг: високе перенапруження виділення на ньому водню H_2 дозволяє працювати в широкій області потенціалів (від +0,3 В до -2,0 В); безперервне відновлення поверхні електрода після відриву краплі; утворення нової краплі ртуті запобігає її забрудненню продуктами електролізу і отруєнню. Єдиним недоліком такого електрода є токсичність парів ртуті. Тому необхідно дотримуватись спеціальних правил техніки безпеки при роботі з ртутним електродом.

В сучасній полярографії також застосовують тверді мікроелектроди, виготовлені з платини, золота та різних вуглецевих матеріалів: графітних стрижнів, графітних паст тощо. Ці електроди дозволяють працювати у більш позитивній області потенціалів, ніж ртутні. Проте вони мають ряд серйозних недоліків: у таких електродах не відбувається постійного оновлення поверхні, як у ртутних, і на електродах накопичуються продукти електролізу, що робить їх потенціал погано відтворюваним; матеріал електрода специфічно впливає на електродний процес. Для зменшення цих недоліків твердий мікроелектрод обертають з постійною швидкістю, що призводить до очищення його поверхні.

Як *макроелектрод* у класичній полярографії використовують шар ртуті на дні полярографічної комірки. Її зазвичай називають донною ртуттю.

В даний час розроблені численні варіанти класичної полярографії: диференційна, інверсійна, каталітична, амальгамна, зміннострумова тощо. При полярографічному аналізі водних розчинів, окрім класичної, найбільше застосування знаходять диференційна та інверсійна полярографія.

Диференційна полярографія ґрунтується на диференціюванні звичайних полярограм і отриманні залежності $dI/dE - E$. На такій полярограмі з'являються чітко виражені максимуми, що відповідають потенціалам напівхвиль йонів, які окиснюються або відновлюються, в аналізованій суміші. Диференційну полярографію використовують під час аналізу суміші йонів з близькими значеннями $E_{1/2}$.

Диференційну полярограму отримують графічним диференціюванням звичайної полярограми або диференціюванням її самим полярографом з автоматичним записом.

Типовий вид диференційної полярограми наведено на рис. 4.

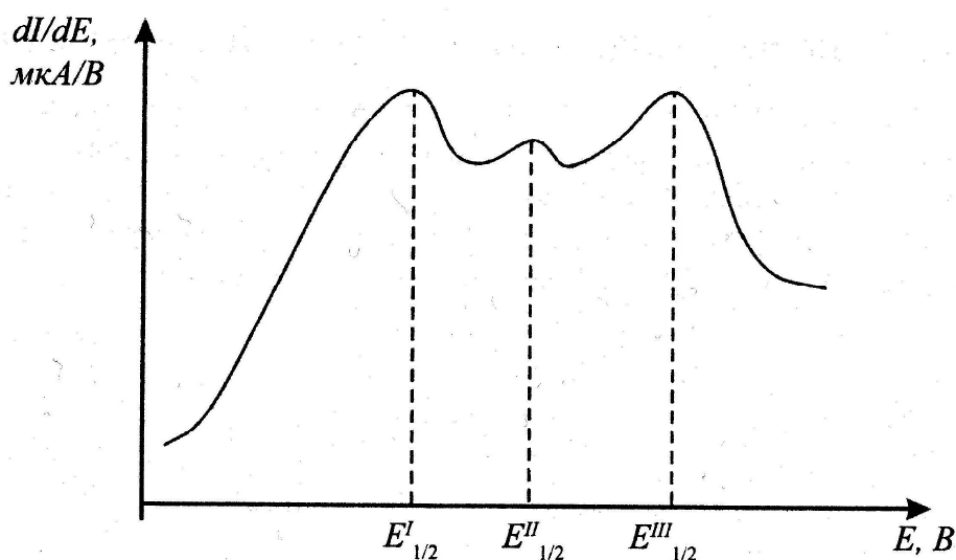


Рисунок 4 – Диференційна полярограма трикомпонентного розчину

Застосування полярографії в аналітичній хімії

Важливою перевагою полярографії, порівняно з іншими електрохімічними методами аналізу, є можливість використання її як для якісного, так і для кількісного аналізу. При цьому, незалежно від виду аналізу, обов'язковим є отримання полярограми розчину, який аналізують. Полярограму одержують за допомогою полярографа.

Сучасні полярографи виконують операції в автоматичному режимі і мають можливість у широких межах варіювати швидкість зміни напруги на електродах.

Якісний аналіз. Один із параметрів полярограми – це потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$), який є функцією природи іона, що відновлюється або окиснюється на мікроелектроді. Тому ця величина може бути використана для його ідентифікації, тобто для цілей якісного аналізу полярографічним методом.

Для конкретного іона $E_{1/2}$ може бути різним залежно від полярографічного фонових електроліту, це пояснюється відмінністю в здатності іона до комплексоутворення з фоновим електролітом.

Кількісний аналіз. Величина граничного дифузійного струму $I_{\text{диф}}$ є функцією концентрації іона, що відновлюється або окиснюється, на крапельному ртутному електроді. Цю залежність описують рівнянням Ільковича:

$$I_{\text{диф}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, \quad (3)$$

де: n – число електронів, що беруть участь в реакції окиснення або відновлення;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$;

m – маса краплі ртуті, що утворюється за 1 с, мг;

τ – час життя краплі ртуті, с;

C – концентрація іона, моль/л.

Якщо полярографування проводять при однакових параметрах крапельного ртутного мікроелектрода, то всі вхідні величини в рівнянні Ільковича будуть сталими і рівняння матиме вигляд:

$$I_{\text{диф}} = k \cdot C. \quad (4)$$

Таким чином, величина граничного дифузійного струму є лінійною функцією концентрації іона, який аналізують.

Константу рівняння k зазвичай визначають за полярограмою стандартних розчинів, і тоді рівняння (4) може бути використане для розрахунку концентрації іона, який аналізують, за величиною $I_{\text{диф}}$.

Проте цей метод використовують рідко. Найчастіше використовують **метод градувального графіка**, побудованого в координатах $I_{\text{диф}}-C$. Це є пряма лінія, що проходить через початок координат (рис. 5).

Метод зазвичай застосовують при виконанні серійних аналізів. При побудові градувального графіка часто замість величини граничного дифузійного струму відкладають висоту полярографічної хвилі (h , мм).

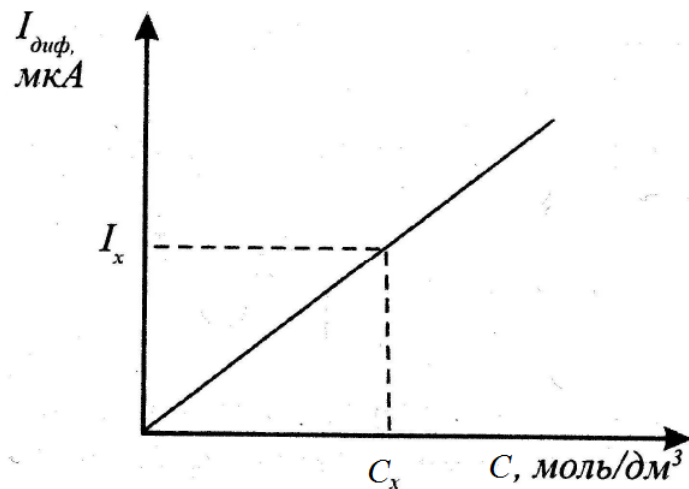


Рисунок 5 – Градувальний графік у полярографічному аналізі

Під час виконання невеликих серій аналізів застосовують **метод порівняння зі стандартними розчинами**. В цьому методі в одних і тих же умовах знімають полярограми стандартного розчину і розчину, який аналізують, вимірюють висоти полярограм і розраховують концентрації іонів, які аналізують (C_x), за рівнянням:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

де: h_x і $h_{\text{ст}}$ – висоти хвиль на полярограмі досліджуваного розчину, і стандартного розчину відповідно, мм;

C_x і $C_{\text{ст}}$ – концентрації розчину, який аналізують, і стандартного розчину відповідно, моль/л.

Під час аналізу розчинів, якісний склад яких точно не відомий, звичайно застосовують **метод добавок**. Його сутність полягає в тому, що спочатку знімають полярограму розчину, який аналізують, і на ній визначають величину граничного дифузійного струму $I_{\text{диф}}$, пов'язаного з концентрацією досліджуваного розчину (C_x), рівнянням:

$$I_{\text{диф}} = k \cdot C_x . \quad (5)$$

Після цього до розчину, який аналізують, додають добавку – стандартний розчин цього ж іона ($C_{\text{доб}}$). Знімають полярограму розчину і на ній визначають величину граничного дифузійного струму $I_{\text{доб}}$, який дорівнює:

$$I_{\text{доб}} = k \cdot (C_x + C_{\text{доб}}) . \quad (6)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (5) і (6) щодо C_x , одержимо:

$$C_x = C_{\text{доб}} \cdot \frac{I_{\text{диф}}}{I_{\text{доб}} - I_{\text{диф}}} .$$

Слід зазначити, що метод полярографічного аналізу застосовують до широкого кола хімічних об'єктів. Метод полярографії дозволяє в одній пробі виконати якісний і кількісний аналіз з використанням однієї полярограми. Тому цей метод є досить експресним, а його відносна похибка знаходиться в межах 2-3%. Межа виявлення цим методом не менше 10^{-4} моль/л, а при поєднанні з хроматографією досягає 10^{-9} моль/л.

Амперометричне (полярографічне) титрування

Амперометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною граничного дифузійного струму. Амперометричне титрування може бути виконано на звичайному полярографі з використанням як індикаторного ртутного крапельного мікроелектрода. Проте прилад може бути більш спрощеним, ніж полярограф, а як індикаторні електроди використані тверді електроди з платини, золота, титану, вольфраму, графіту тощо. Електроди з твердих матеріалів повинні обов'язково обертатися зі швидкістю 300-600 об/хв, тому що, на відміну від ртутного крапельного електрода, поверхня цих електродів не оновлюється і забруднюється продуктами електролізу. При обертанні електродів продукти електролізу частково видаляються механічно. Крім того, при обертанні електродів, унаслідок перемішування розчину, зменшується товщина дифузійного шару, що призводить до підвищення їх чутливості в 50-100 разів у порівнянні з крапельним ртутним електродом.

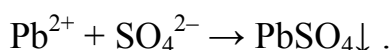
При виконанні амперометричного титрування на індикаторний електрод подають потенціал, що відповідає площадці (плато) граничного дифузійного струму. Тому перед початком титрування заздалегідь знімають полярограму розчину, який аналізують, і визначають потенціал *плато дифузійного струму*.

Титрування виконують з використанням того ж полярографічного фону, що і при одержанні полярограми.

Криві амперометричного титрування є прямими лініями, що перетинаються в точці еквівалентності. Такий їх вигляд визначається лінійною залежністю граничного дифузійного струму від концентрації електрохімічно активного іона.

В амперометричному титруванні можуть бути використані будь-які хімічні реакції, що відповідають загальним вимогам до титриметричних реакцій. Вигляд кривої амперометричного титрування визначається тим, який з компонентів титриметричної реакції є електрохімічно активним при обраному потенціалі індикаторного електрода.

I тип. Електрохімічно активним є іон, який аналізують. Прикладом може бути реакція титрування іонів плюмбуму сульфат-іонами при потенціалі 1,0 В у розчині KNO_3 :



На початку титрування фіксується досить великий дифузійний струм, оскільки концентрація іонів плюмбуму велика:

$$I_{\text{диф}} = k \cdot C(\text{Pb}^{2+}) .$$

В процесі осадження іонів плюмбуму струм зменшується, досягає мінімуму в *точці еквівалентності* і при подальшому додаванні титранту не змінюється, оскільки електрохімічно активної речовини в розчині більше немає. Крива такого типу титрування наведена на рис. 6.

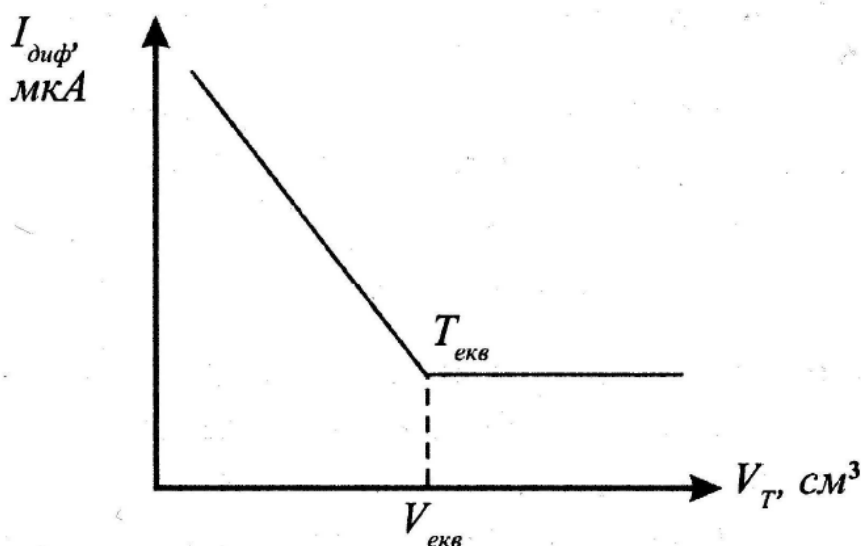
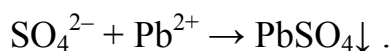


Рисунок 6 – Крива амперометричного титрування електрохімічно активного іона

II тип. Електрохімічно активним є іон титранту. Прикладом може служити реакція титрування сульфат-іонів іонами плюмбуму в розчині KNO_3 при потенціалі 1,0 В:



На початку титрування і до точки еквівалентності дифузійний струм має мінімальне значення, оскільки на електродах не перебігає електрохімічна реакція через відсутність в розчині електрохімічно активного іона Pb^{2+} . Після досягнення точки еквівалентності струм різко зростає через збільшення в розчині концентрації іонів плюмбуму. Крива титрування наведена на рис. 7.

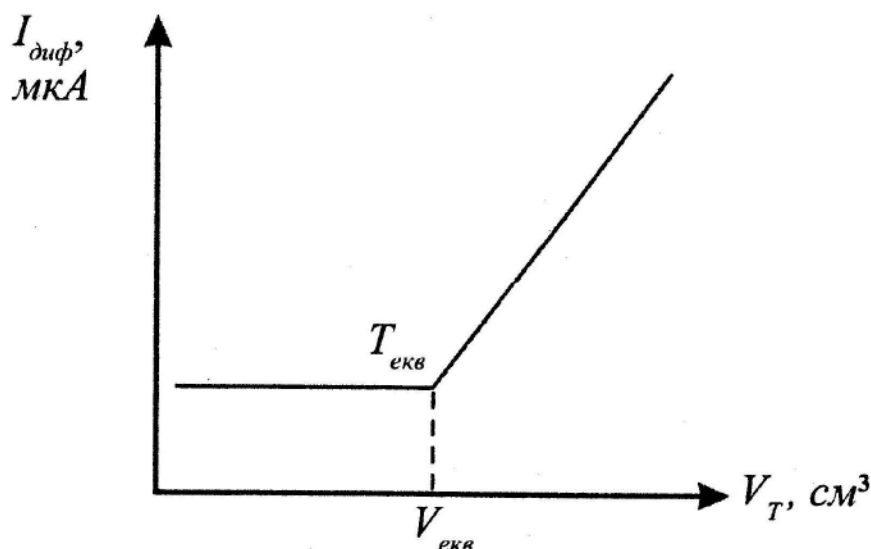
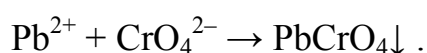


Рисунок 7 – Крива амперометричного титрування електрохімічно активним титрантом

III тип. Електрохімічно активними є іон, який аналізують, та іон титранту. Прикладом цього може служити титрування іонів плюмбуму хромат-іонами в розчині KNO_3 при потенціалі 1,0 В:



На початку титрування дифузійний струм високий, оскільки велика концентрація іонів Pb^{2+} . В процесі титрування їх концентрація зменшується і досягає мінімуму в точці еквівалентності. Після цього струм знов починає зростати, оскільки в розчині з'являються нові електрохімічно активні іони CrO_4^{2-} , що відновлюються при цьому ж потенціалі. Крива титрування наведена на рис. 8.

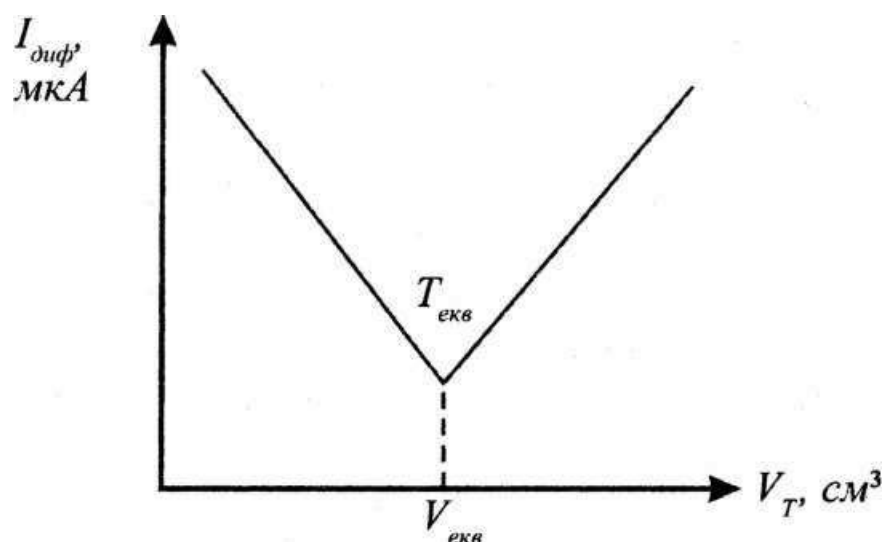
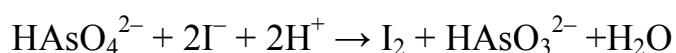


Рисунок 8 – Крива амперометричного титрування за участю електрохімічно активних іонів розчину, який аналізують, і титранту

IV тип. Електрохімічно активним є продукт реакції. Прикладом такого титрування є іодометричне визначення арсенат-іонів при потенціалі 0,15 В у розчині HCl:



В цьому випадку крива титрування має вигляд, наведений на рис.9.

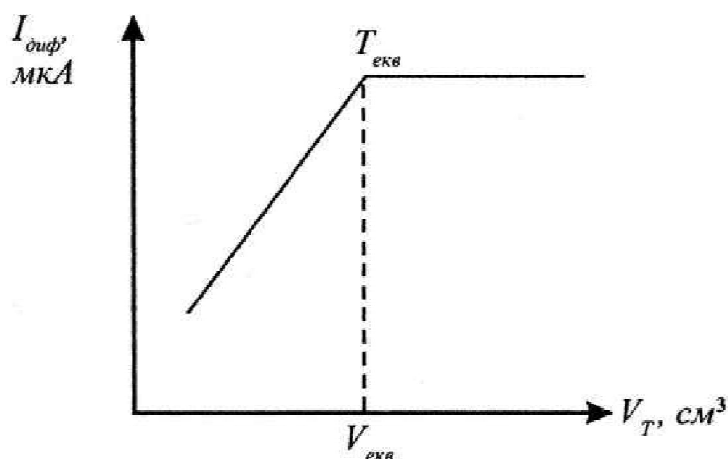


Рисунок 9 – Крива амперометричного титрування з утворенням електрохімічно активного продукту реакції

V тип. Електрохімічно активний компонент в реакції титрування відсутній. Для амперометричного титрування в цих системах використовують полярографічні індикатори. Полярографічний або амперометричний індикатор – це речовина, що здатна електрохімічно окиснюватися або відновлюватися, але вона взаємодіє з титрантом після речовини, яку аналізують. Це призводить до того, що концентрація полярографічного індикатору, а отже, і дифузійний струм почнуть зменшуватися тільки після точки еквівалентності. Прикладом може служити амперометричне титрування іонів Ca^{2+} трилоном Б з використанням полярографічного індикатору іонів Zn^{2+} .

При виконанні такого титрування на індикаторному електроді встановлюють потенціал, при якому іони Ca^{2+} не відновлюються, а іони Zn^{2+} відновлюються. Тому до точки еквівалентності дифузійний струм

визначатиметься тільки концентрацією іонів Zn^{2+} і залишатиметься постійним, оскільки іони цинку не реагують. Після точки еквівалентності починають реагувати іони цинку і дифузійний струм зменшується. Крива амперометричного титрування із застосуванням полярографічного індикатора наведена на рис. 10.

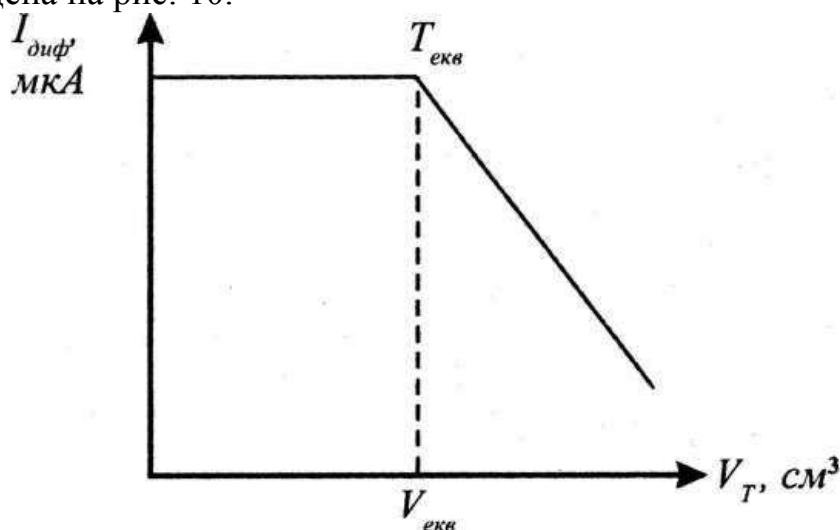


Рисунок 10 – Крива амперометричного титрування з полярографічним індикатором

Під час амперометричного титрування, для виключення впливу ефекту розведення на вигляд кривих титрування, концентрацію титранту беруть у 20-50 разів вище передбачуваної концентрації речовини, яку аналізують. Для вимірювання об'ємів титранту в цьому випадку, як правило, використовують мікробюретки.

Амперометричне титрування є більш експресним, більш селективним і чутливим, ніж потенціометричне. Метод амперометричного титрування є кращим при аналізі низьких концентрацій (до 10^{-5} моль/л). Точність аналізу може досягати 0,1%.

1.3 ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Електрогравіметричний метод аналізу (електрогравіметрія) полягає в кількісному виділенні речовини, що визначають, на попередньо зваженому електроді і встановленні вмісту речовини в пробі по зростанню маси електрода.

Цей метод застосовується для аналітичного визначення металів. При цьому метал може бути виділений як в елементній формі на катоді в результаті відновного процесу, так і у вигляді оксиду на аноді в результаті окиснювального процесу.

Виділення речовини на електродах відбувається в результаті електролізу.

Електроліз – окисно-відновний процес, пов'язаний з розкладом речовини в результаті проходження постійного електричного струму через розчини або розплави електролітів.

Перший закон Фарадея

Кількість речовини, яка утворюється в результаті катодної або анодної реакції при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики Q , яка пройшла через електролізер:

$$m = k \cdot Q,$$

де: k – коефіцієнт, який відповідає кількості речовини, яка виділиться при електролізі в розрахунку на одиницю кількості електрики. Цю величину називають електрохімічним еквівалентом речовини.

Кількість електрики вимірюється добутком сили струму (I) на час його проходження (τ):

$$Q = I \cdot \tau.$$

$$\text{Одиниця кількості електрики [Кл]} = A \cdot c.$$

Другий закон Фарадея

При проходженні через розчин однієї і тієї ж кількості електрики на електродах виділяється одна і та ж кількість еквівалентів речовини.

Об'єднуючи ці два закони отримують:

$$m(A) = Q \cdot \frac{M(1/z A)}{96500} = I \cdot \tau \cdot \frac{M(1/z A)}{96500},$$

де: $m(A)$ – маса речовини, яка виділяється при електролізі, г;

Q – кількість електрики, Кл;

$M(1/z A)$ – молярна маса 1 еквівалента речовини, г/моль;

96500 – число Фарадея, Кл/моль;

I – сила струму, А;

τ – час електролізу, с.

Закони електролізу виконуються в усіх випадках і за будь-яких умов проведення електролізу. Якщо речовина виділиться в кількості меншій, ніж та, яка може бути знайдена по розрахунку у відповідності до часу електролізу і сили струму, то це може означати тільки, що витрачена кількість електрики використовується непродуктивно. Поряд з виділенням даної речовини може мати місце і побічний процес. Наприклад, виділення H_2 , як це буває при електролітичному отриманні металів з водних розчинів. Кількість виділеної речовини може бути значно зниженою і навіть зведеною до нуля, якщо не перешкодити оборотній взаємодії катодних і анодних продуктів у вихідну речовину. Це може мати місце при отриманні металів електролізом розплавів хлоридів. В цьому випадку застосовують електролізери спеціальної будови, які забезпечують необхідний захист отриманого металу від хлору, який виділяється на аноді.

Для оцінки ефективності використання електрики на виділення продукту,

заради якого ведеться електроліз, застосовують поняття вихід по струму.

Вихід по струму може бути визначений, як відношення кількості речовини, практично отриманої при електролізі (m_{np}) до тієї кількості, яка повинна виділитися за розрахунком ($m_{теор}$) у відповідності з пройденою кількістю електрики:

$$ВПС = \frac{m_{np}}{m_{теор}} \cdot 100\% .$$

Так як електроаналітичне визначення проводиться по оцінці зростання маси електрода, на якому виділяється дана речовина, то слід забезпечити такі умови, щоб тільки ця речовина (даний метал) осаджувався на електроді. Отже, для електролізу, який проводиться з аналітичною метою, слід забезпечити 100% вихід по струму. Одночасне виділення водню є неприпустимим, так як призводить до утворення нещільного осаду і механічних втрат.

Вимоги до осадів:

- осад має бути певної кристалічної форми;
- осад повинен бути практично нерозчинним;
- чистота осаду повинна суворо витримуватись;
- осад повинен відповідати хімічній формулі (складу).

Мінімальну величину зовнішньої ЕРС, при якій в даних умовах починається неперервний електроліз, називають **потенціалом розкладу**.

Потенціал розкладу перевищує величину зворотньої ЕРС гальванічного елемента, утвореного електродами системи, в якій відбувається електроліз. Перевищення зумовлюється дією декількох факторів, одним з яких є опір комірки.

Для протікання електролізу звичайно необхідна дещо вища напруга, яка називається **перенапругою (η)**, і тоді:

$$E_{заг} = E_H + IR + \eta,$$

де: $E_{заг}$ – дійсна величина прикладеної ЕРС, при якій відбувається електроліз в даній системі, В;

E_H – ЕРС оберненого елемента за рівнянням Нернста, В;

I – сила струму, А;

R – опір комірки, Ом.

Перенапруга – відхилення потенціалу від рівноважного або додаткова, надрозрахункова напруга, яку потрібно накласти на електроди для того, щоб протікав електроліз.

Перенапруга залежить від:

- природи речовин, що беруть участь в електрохімічних реакціях;
- щільності струму;
- температури;
- стану поверхні електродів;
- природи і властивостей електродів.

Встановлено, що на гладкому електроді перенапряга вища, ніж на пористому, а перенапряга при виділенні металів значно менша, ніж при виділенні газів. Головною причиною перенапряги є необоротність процесів на електродах при проведенні електролізу. У випадку газоподібних продуктів електролізу додатковий ефект викликається повільністю стадії утворення двоатомних молекул газу.

Напряга, яка подається на електроди при електролізі, є різницею потенціалів аноду і катоду:

$$E_{\text{заг}} = (E_{\text{А}}^{\text{вид}} - E_{\text{К}}^{\text{вид}}) + IR$$

або

$$E_{\text{заг}} = (E_{\text{А}} + \eta_{\text{А}}) - (E_{\text{К}} + \eta_{\text{К}}) + IR,$$

де: $E_{\text{А}}$ – потенціал аноду;

$E_{\text{К}}$ – потенціал катоду;

$\eta_{\text{А}}$ та $\eta_{\text{К}}$ – перенапряга на аноді та катоді відповідно.

Потенціали $E_{\text{А}}$ і $E_{\text{К}}$ розраховують за рівнянням Нернста.

Умови проведення електролізу

Фізичні умови:

- напруга;
- сила струму;
- опір розчину;
- щільність струму (при низькій щільності струму осад утворюється крупнокристалічний, який може осипатись з поверхні електрода; при великій щільності струму разом з металом може виділятися H_2 , тому електроліз проводять при середній щільності $10^{-2} - 10^{-3} \text{ А/см}^2$);
- температура (з підвищенням температури зменшується перенапряга);
- перемішування розчину.

Хімічні умови:

- природа середовища (іонний склад розчину, наявність комплексоутворювачів);
- кислотність;
- концентрація розчину.

1.4 МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Загальна характеристика абсорбційної спектроскопії

Методи аналізу, які засновані на вимірюванні зменшення інтенсивності потоку електромагнітного випромінювання, складають групу абсорбційних спектроскопічних методів. Поглинаючи електромагнітні випромінювання, молекули та атоми речовини переходять в енергетично збуджений стан. Поглинена енергія витрачається на підвищення їх коливальної чи обертальної енергії, а в деяких випадках виділяється вторинне випромінювання чи проходять фотохімічні процеси. Відомо багато різних видів електромагнітних випромінювань: γ -проміння, рентгенівське випромінювання, ультрафіолетове, видиме, інфрачервоне, мікрохвильове та радіочастотне.

В залежності від типу поглинаючого випромінювання та способу перетворення надлишкової енергії речовиною розпізнають наступні абсорбційні методи аналізу:

1. Молекулярний абсорбційний фотометричний аналіз, оснований на поглинанні електромагнітних випромінювань молекулами чи складними іонами в ультрафіолетовій, видимій чи інфрачервоній областях спектра. До цієї групи методів відносять спектрофотометрію, колориметрію та ІЧ-спектроскопію.

2. Нефелометричний та турбодиметричний методи аналізу, які полягають у визначенні розсіяного чи поглинутого світла змученими частинками речовини, що аналізується.

3. Люмінесцентний (флуориметричний) аналіз, оснований на вимірюванні випромінювання (потужності світла), виникаючого в результаті виділення надлишкової енергії збудженими молекулами речовини.

4. Атомно-абсорбційний аналіз оснований на поглинанні світлової енергії атомами визначуваної речовини.

Абсорбційна спектроскопія в УФ- та видимій областях

Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії в УФ- та видимій областях спектра називають спектрофотометрією. Об'єктом спектрофотометричних вимірювань, як правило, є розчини. Розчин розташовують в кюветі (посудина з плоскими паралельними прозорими гранями). Поглинання світла можливо вимірити шляхом порівняння інтенсивностей світла зовнішнього джерела, падаючого на зразок та пройденого через нього. Зміна інтенсивності світла при проходженні через зразок може бути обумовлена світлопоглинанням не тільки визначуваної речовини, але і інших компонентів розчину або розчинника, а також розсіянням і відбиттям світла. Щоб виключити вплив світлорозсіювання, фотометруючий розчин повинен бути прозорим. Інші ефекти можна зкомпенсувати, використовуючи розчин порівняння. Ним може бути чистий розчинник чи розчин, який містить всі компоненти крім визначуваного.

Розчин порівняння та фотометруючий розчин розміщують в кюветах однакової товщини. Світлопоглинання вимірюють за дво- чи однопроменевою схемою. При двопроменевої схемі світловий потік джерела ділять на два потоки

однакової інтенсивності та пропускають один із них через досліджуєми розчин, а другий – через розчин порівняння. Величину світлопоглинання знаходять порівнянням інтенсивностей потоків на виході з обох розчинів. При однопроменевій схемі розчин порівняння та досліджуєми розчин встановлюють на шляху потоку світла по чергово.

Спектри поглинання

Забарвлені розчини нерівномірно поглинають світло різної довжини хвилі, від чого й залежить їх колір. Для повної характеристики кольору розчину користуються спектрами поглинання, або інакше кажучи, кривими світлопоглинання (кривими абсорбції). Криві світлопоглинання характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі. Для побудови таких кривих вимірюють оптичну густину розчину при різних довжинах хвиль і на осі абсцис відкладають довжину хвилі в нанометрах (нм), а на осі ординат – оптичну густину розчину, або молярний коефіцієнт поглинання.

Знаючи спектр поглинання можна вибрати максимально чутливу довжину хвилі для вимірювання оптичної густини розчину. Для колориметричного аналізу має велике значення також ширина половини максимумів спектра поглинання. Вузкий спектр поглинання розчину значно кращий для фотометричного визначення, тому що в такому випадку часто можна вимірювати оптичну густину розчину цієї речовини навіть в присутності інших забарвлених сполук. Крім ширини спектра поглинання, у колориметрії велике значення має молярний коефіцієнт поглинання. Чутливість колориметричного методу пропорційна величині молярного коефіцієнту поглинання.

Найважливіші закони світлопоглинання

В основі молекулярно-абсорбційних методів аналізу лежать наступні закони.

Перший – закон Бугера-Ламберта: рівні (однакові) шари речовини поглинають однакову частку променевої енергії. Математично ця залежність виражається наступним рівнянням:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl},$$

де: I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на речовину;
 I_t – інтенсивність випромінювання, яке пройшло крізь речовину;
 l – товщина шару, крізь який проходить монохроматичне випромінювання;
 k – коефіцієнт поглинання.

Другий закон – закон Бера: шари речовини з однаковою концентрацією поглинають однакову частку променевої енергії. Таким чином, закон Бера фактично виражає залежність коефіцієнта поглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kC},$$

де C – концентрація поглинаючої речовини.

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера: поглинання монохроматичного світла розчином прямо пропорційне концентрації речовини, що поглинає світло, і товщині шару розчину, крізь який воно проходить.

Закон Бугера-Ламберта-Бера є основним законом світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних методів аналізу. Математично він виражається таким чином:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I_t}$ називають **оптичною густиною** поглинаючої речовини і позначають буквою A .

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t}.$$

Відношення інтенсивності потоку монохроматичного випромінювання, що пройшло крізь об'єкт, до інтенсивності первинного потоку випромінювання називають світлопропусканням розчину і позначають буквою T .

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

Це співвідношення може бути виражене у відсотках. Величину T , що характеризує пропускання шару товщиною в 1 см, називають **коефіцієнтом світлопропускання**.

Оптична густина A і світлопропускання T пов'язані між собою співвідношенням:

$$A = -\lg T.$$

A і T є основними величинами, що характеризують поглинання розчину даної речовини з певною концентрацією при певній довжині хвилі і товщині шару.

Закон адитивності: оптична густина суміші забарвлених речовин для даної довжини хвилі є сумою оптичних густин окремих компонентів.

$$A_{\text{суміші}} = l \cdot (\varepsilon_1 \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot C_n).$$

Якщо концентрація виражена в моль/л, а товщина шару в сантиметрах, то ε – називається **молярним коефіцієнтом світлопоглинання**. Він характеризує інтенсивність забарвлення розчину і дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією 1 моль/л і товщиною шару 1 см. При цьому **закон Бугера-Ламберта-Бера** має вигляд:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Молярний коефіцієнт поглинання залежить від:

- природи розчиненої речовини;
- довжини хвилі монохроматичного світла;
- температури;
- природи розчинника.

Залежність оптичної густини від концентрації розчину має прямолінійний характер (рис. 11) та суворо дотримується тільки для монохроматичних потоків випромінювань.

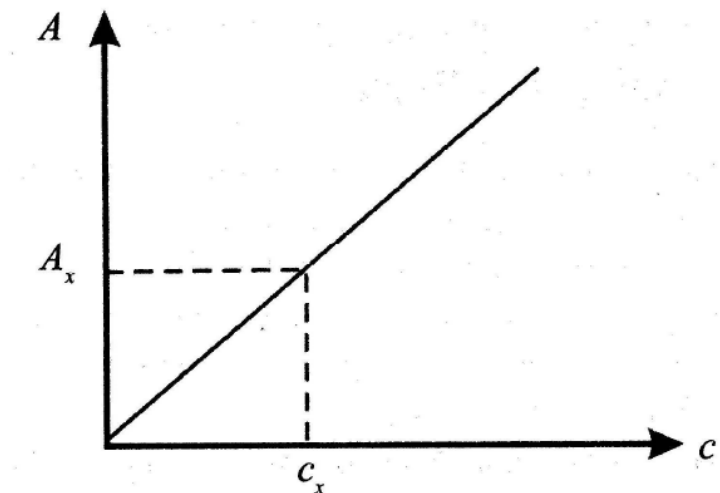


Рисунок 11 – Залежність оптичної густини від концентрації розчину

Причини відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера

Закон виведений і справедливий тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону, і тим більшою мірою, чим менша монохроматизація світла.

У розчинах можуть перебігати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або її природу: гідроліз, іонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення тощо.

Світлопоглинання розчинів істотно залежить від рН:

- при зміні рН розчину може змінюватися ступінь іонізації слабого електроліту;
- може змінюватися форма існування іонів, що призводить до зміни характеру світлопоглинання;
- при зміні рН розчину може змінюватися склад забарвлених комплексних сполук, що утворюються.

Фотоколориметрія

Застосовується для вимірювання поглинання або пропускання світла забарвленими розчинами в певному інтервалі довжин хвиль (400-760 нм). При цьому використовують прилади, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК).

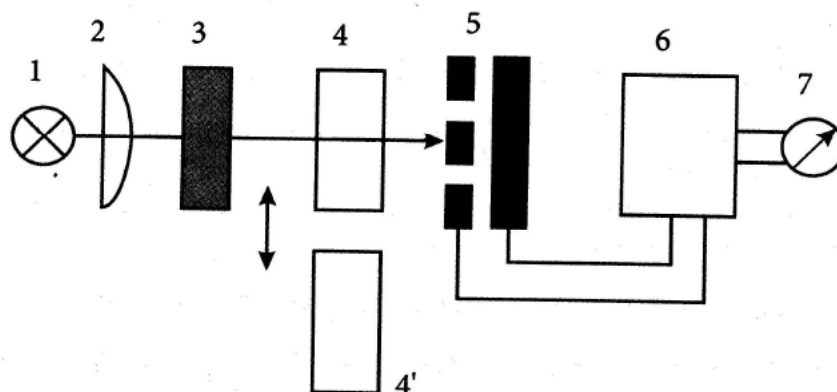
Фотоелектричні методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів, які перетворюють світлову енергію на електричну. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій області, але й в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра. Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричної фотометрії точніше і не залежить від особливостей ока спостерігача.

Використання фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин при хімічному контролі технологічних процесів. Внаслідок цього фотоелектрична колориметрія широко використовується у практиці.

Фотоколориметри, залежно від кількості фотоелементів, які використовують при вимірюваннях, поділяють на дві групи:

- фотоколориметри з одним фотоелементом (однопроменеві);
- фотоколориметри з двома фотоелементами (двопроменеві).

Принципова схема ФЕК з одним фотоелементом представлена на рис. 12.



- 1 – джерело випромінювання;
- 2 – лінза;
- 3 – світлофільтр;
- 4,4' – кювети з розчинами порівняння та досліджуваним, відповідно;

- 5 – фотоелемент;
- 6 – посилювач;
- 7 – прилад для реєстрації

Рисунок 12 – Схема фотоелектроколомиметра з одним фотоелементом

Основні вузли приладів абсорбційної спектроскопії

Такими вузлами є: джерело світла, монохроматизатор світла, кювета з досліджуваною речовиною, рецептор (приймач світла). До цих основних вузлів потрібно додати оптичну систему, що складається з лінз, призм та дзеркал, яка служить для утворення паралельного пучка світла, зміни напрямлення фокусування світла, а також систему для порівняння інтенсивності світлових потоків (діафрагми, оптичні клини та ін.). В приладах абсорбційної спектроскопії світло від джерела освітлення проходить через монохроматизатор та падає на кювету з дослідною речовиною. Інтенсивність монохроматичного світла, що пройшло через кювету, вимірюється приймачем світла (рецептором). Практично звичайно визначають відношення інтенсивностей монохроматичного світла, що пройшло через дослідний розчин та через розчинник або розчин порівняння.

Основними джерелами світла в фотометрії є вольфрамові лампи накаливання та газонаповнені лампи (воднева, ртутна). В найпростіших приладах в якості джерела освітлення використовується денне світло. В лампі накаливання вольфрамова спіраль, що світиться, дає світло в широкому інтервалі. Однак, скло пропускає світло лише в інтервалі довжин хвиль 350 - 1000 нм, тобто в видимій області спектра та в самих найближчих ультрафіолетовій та інфрачервоній областях. В водневій лампі відбувається світіння водню при розряді. Умови збудження вибирають так, що виникає практично суцільне випромінювання в області 200-400 нм. В ртутній лампі розряд відбувається в парах ртуті. Збуджені атоми ртуті випромінюють лінійний спектр, в якому переважає випромінювання з довжиною хвилі 254, 302, 334 нм.

Монохроматизаторами чи монохроматорами називають пристрої для одержання світла з заданою довжиною хвилі. Однак терміну "монохроматизатор" надається більша перевага, так як під назвою монохроматор існують спеціальні спектральні прилади. При конструюванні монохроматизаторів використовують різні оптичні явища: поглинання світла, інтерференцію, дисперсію і таке інше. Найбільше поширення на практиці абсорбційної спектроскопії мають прилади, в яких в якості монохроматизаторів застосовуються світофільтри та призми. Відомо декілька типів світлофільтрів. В залежності від виду оптичного явища, що використовується для монохроматичного світла, конструюють абсорбційні, інтерференційні чи інтерференційно-поляризаційні світлофільтри. Дія абсорбційних світлофільтрів основана на тому, що при проходженні світла через тонкий шар фільтра змінюється спектральний склад світлового потоку, що проходить. Абсорбційні світлофільтри мають невелику прозорість ($T = 0,1$) та відносно широку смугу пропускання ($\Delta\lambda = 30$ нм та більше). Характеристики інтерференційних

світлофільтрів значно кращі. Світлофільтр складається із двох дуже тонких напівпрозорих шарів срібла, між якими знаходиться шар діелектрика. В результаті інтерференції світла залишаються промені з довжиною хвилі, що дорівнює подвоєній товщині діелектричного шару. Прозорість інтерференційних світлофільтрів складає $T = 0,3 \dots 0,8$. Ефективна ширина пропускання звичайно не перевищує $5 \dots 10$ нм. Для ще більшого звуження смуг пропускання інколи користуються системою двох послідовних інтерференційних світлофільтрів. Найбільш універсальними монохроматизаторами є призми, виготовлені з кварцу, скла та деяких інших матеріалів. Призми дозволяють одержувати світло високої монохроматичності в широкій області довжин хвиль.

В якості рецепторів в приладах абсорбційної спектроскопії використовують головним чином фотоелементи та фотопомножувачі. Приймачі світла характеризуються спектральною чутливістю (здатністю сприймати випромінювання різної довжини хвилі) та інтегральною чутливістю, яка вимірюється під дією на рецептор нерозкладеного в спектр випромінювання. Промисловістю випускаються різні прилади абсорбційної спектроскопії: колориметри, фотометри, фотоелектроколориметри та спектрофотометри, в яких використовують різні комбінації освітлювачів, монохроматизаторів та приймачів світла.

Методи визначення концентрації у фотоелектроколориметрії

Для визначення концентрації речовин, які аналізують, у фотоелектроколориметрії використовують:

- метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного або питомого коефіцієнта поглинання;
- метод градуувального графіка;
- метод добавок;
- метод фотометричного титрування.

Метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів. Для визначення готують стандартний розчин речовини, яку визначають, відомої концентрації, яка наближається до концентрації досліджуваного розчину. Визначають оптичну густину $A_{ст}$ цього розчину при певній довжині хвилі. Потім визначають оптичну густину A_x розчину, який досліджують, при тій же довжині хвилі і при тій же товщині шару. Порівнюючи значення оптичної густини досліджуваного і стандартного розчинів, знаходять невідому концентрацію C_x речовини, яку визначають:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{ст}}.$$

Метод порівняння застосовують при однократних аналізах. Він вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання. Це різновид методу порівняння. Готують стандартний розчин речовини, яку досліджують, відомої концентрації $C_{ст}$ (моль/л) і вимірюють його оптичну густину $A_{ст}$. Розраховують середнє значення молярного коефіцієнта поглинання:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A_{ст}}{C_{ст} \cdot l}.$$

Потім вимірюють оптичну густину розчину, який досліджують, A_x і за формулою основного закону світлопоглинання знаходять C_x :

$$C_x = \frac{A_x}{\bar{\varepsilon} \cdot l}.$$

Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання і застосовується порівняно рідко.

Метод градуувального графіка. Для визначення концентрації речовини готують серію з 5-7 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірювань концентрації розчину, який досліджують;
- оптична густина розчину, який досліджують, повинна відповідати приблизно середині градуувальної кривої;
- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання;
- величина оптичної густини повинна бути в межах 0,14-1,3.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів і будують графік залежності A від C (рис. 11). Визначивши A_x розчину, який досліджують, за градуувальним графіком знаходять C_x .

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не виконується. В цьому випадку готують велике число стандартних розчинів, відмінних за концентрацією не більше ніж на 10%. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у разі лінійної залежності A від C .

Метод добавок. Це різновид методу порівняння, який ґрунтується на порівнянні оптичної густини розчину, який досліджують, і того ж розчину з добавкою відомої кількості речовини, яку визначають.

Метод добавок застосовують для усунення впливу сторонніх домішок, визначення малих кількостей речовини у присутності великих кількостей сторонніх речовин. Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Так як, $A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l$, а $A_{x+cm} = \varepsilon \cdot (C_x + C_{cm}) \cdot l$, тоді:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{x+cm} - A_x}.$$

Диференційна фотоколориметрія. Сутність методу полягає у вимірюванні оптичної густини розчину, який аналізують (C_x), щодо розчину порівняння, який містить відому кількість речовини, яку визначають (C_0). При цьому вимірюють відносну оптичну густину (ΔA).

$$\Delta A = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0).$$

Для аналізу готують розчин порівняння з відомою кількістю речовини, яку аналізують, і за допомогою двох кювет, заповнених цим розчином, встановлюють на нуль шкалу оптичної густини. Потім одну з кювет заповнюють розчином, який аналізують, і вимірюють оптичну густину по відношенню до розчину порівняння. Концентрацію речовини, яку аналізують, знаходять за градувальним графіком.

Метод застосовують для підвищення точності фотоколориметричних вимірювань при визначенні високих концентрацій (від 10 до 100 %), для усунення заважаючого впливу сторонніх компонентів та для виключення поглинання забарвленого реактиву.

Автоматизація фотометричного титрування

В методі фотометричного титрування точку еквівалентності визначають за допомогою фотометричних вимірювань. В ході такого титрування вимірюється світлопоглинання розчину. Реалізація цього методу можлива при наявності індикатора або в тому випадку коли хоча б один із компонентів реакції титрування поглинає світло. Наприклад, при титруванні заліза(II) дихроматом калію крива фотометричного титрування має вигляд, наведений на рис.4.1.

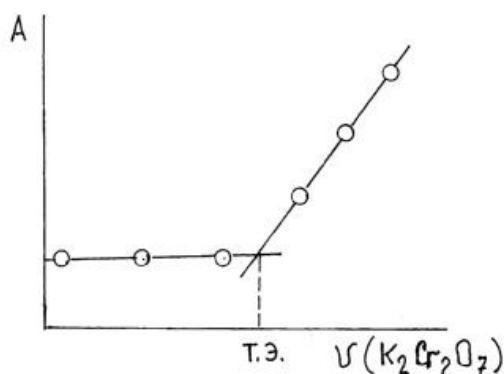


Рис. 4.1. Крива фотометричного титрування заліза(II) розчином $K_2Cr_2O_7$

До точки еквівалентності оптична густина розчину практично не міняється, а після точки еквівалентності вона лінійно зростає пропорційно об'єму дихромату. Точку еквівалентності знаходять графічно. Перевагою

фотометричного титрування є можливість аналізу слабозабарвлених чи розбавлених розчинів, які часто неможливо відтитрувати іншими методами, а також можливість автоматизації самого процесу титрування.

В ході титрування стандартний розчин подається з бюретки 1 поршнем, який приводить в дію мотор 2 (рис.4.2). Інтенсивність світла, що пройшло через світлофільтр 6 та розчин 5, фіксується фотоелементом 4, поєднаним з мотором через реле 3. При заданому значенні оптичної густини за сигналом фотоелементу реле реагує та виключається мотор, що зв'язаний з поршнем бюретки. Результати аналізу знаходять звичним способом за об'ємом розчину, що витрачається на титрування.

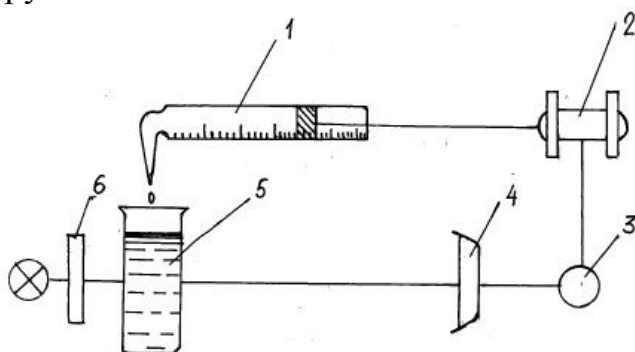


Рис. 4.2. Принципова схема фотометричного автотитратора

СПИСОК НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література:

1. Пилипенко А.К., Пятницкий Ю.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. Т. 1. – 480 с. – Т.2. – 460 с.
2. Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. Т.2 – 494 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – Кн. 1.– 320 с. – Кн. 2 – 384 с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – Т.1. 480с. – Т.2. – 438 с.
6. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608с.
7. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа.- М.: Химия, 1977.– 488 с.
8. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М.: Химия, 1968.- 388 с.
9. Жаровський Ф.Г., Піліпенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 544с.
10. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство./ Под ред. В.Б.Алесковского.- Л.: Химия, 1988.- 375 с.

11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия 1979. – 340с.
13. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Издательство ЛГУ, 1977. – 120 с.

Додаткова література:

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1979.- 304 с.
2. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.:Высшая школа, 1991. – 256 с.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа. / Под ред. О.М.Петрухина. – М.:Химия, 1987. – 248 с.
4. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.Г. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів. Навчальний посібник – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 152 с.
5. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
6. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1971. – 192 с.