

Министерство образования и науки РК
Костанайский государственный университет им. А. Байтурсынова
Кафедра биологии и экологии

Козьминых Владислав Олегович, Дрюк Оксана Владимировна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Учебное пособие

Костанай, 2020

УДК 543.5 (075.8)

ББК 24.46 я73

К59

Авторы-составители

Козьминых В.О., д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии, профессор Пермского государственного гуманитарно-педагогического университета

Дрюк О.В., к.х.н., доцент Костанайского государственного университета им. А. Байтурсынова

Рецензенты:

Литвиненко Ю.А., к.х.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ КазНУ им. аль-Фараби

Каржаубекова Ж.Ж., к.х.н., снс лаборатории растительных ресурсов Института ботаники и фитоинтродукции

Козьминых В.О., Дрюк О.В.

К59 Физико-химические методы исследования. Учебное пособие – Костанай 2020.- 177 с.

В пособии рассматриваются электрохимические, спектроскопические, хроматографические, радиофизические и масс-спектрометрические методы анализа. Пособие предназначено для магистрантов специальности 7М05302 Химия с целью изучения теоретических и практических основ методов идентификации и качественного и количественного определения веществ исследуемого объекта окружающей среды и формирования компетенций в осуществлении анализа и интерпретации его результатов при изучении дисциплин «Физико-химические методы анализа» и «Химический анализ объектов окружающей среды». Пособие может быть полезно студентам химических, инженерных, сельскохозяйственных и технологических специальностей при изучении дисциплин «Аналитическая химия», «Физические методы анализа».

УДК 543.5 (075.8)

ББК 24.46 я73

К59

ISBN 978-601-356-186-8

@ Костанайский государственный университет им. А. Байтурсынова
Козьминых В.О., Дрюк О.В., 2020

Содержание

Введение	4
1. Общая характеристика физико-химических методов исследования	5
2. Оптические методы анализа	14
2.1 Фотометрия	18
2.2 Рефрактометрия	35
2.3 Электронная спектроскопия	38
2.4 Колебательная спектроскопия	46
3. Электрохимические методы анализа	68
3.1 Электрогравиметрия	70
3.2 Кондуктометрия	76
3.3 Потенциометрия	85
3.4 Вольтамперометрия	98
3.5 Кулонометрия	109
4 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	112
5. Масс-спектрометрические методы анализа	117
6. Хроматографические методы исследования	127
7. Комбинированные методы анализа	143
Итоговые тестовые задания	152
Литература	168
Приложения	172

Введение

В пособии рассматриваются достижения науки в области физико-химических исследований, инструментальных методов анализа; применение новых методов физико-химического анализа; особенности физических и физико-химических методов анализа, радиофизические методы, масс-спектрометрические методы, электрохимические методы, оптические методы и хроматографические методы анализа.

Настоящее учебное пособие содержит описание теоретических основ методов масс-спектрометрии, хроматографии, ЯМР-спектроскопии, фотометрии, УФ и ИК-спектроскопии, электрогравиметрии, кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии, кулонометрии. Особое внимание уделено интерпретации ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектров.

Для каждой темы разработаны вопросы и задачи, работа над которыми должна стимулировать более глубокое изучение материала, в конце пособия приведены вопросы для тестирования на определение минимального уровня знаний. Изложение учебного материала в пособии способствует приобретению обучающимися основных навыков работы с учебной литературой, формированию у них стремления к самостоятельной деятельности.

Для самостоятельного ознакомления с материалом приведён список использованной литературы.

Цель курса: формирование профессиональных компетенций обучающихся в области физико-химических методов исследования

В результате изучения курса обучающиеся должны:

знать: основные понятия и направления науки в области физико-химических исследований;

- методы физико-химического анализа;

уметь: проводить исследование с применением физико-химических методов анализа; подбирать оптимальный метод и методику исследования с применением инструментального анализа;

владеть: методиками проведения качественного и количественного анализа с использованием физико-химических методов анализа;

быть компетентными в подборе методов и методик, проведении, анализе, интерпретации полученных результатов исследования с применением физико-химических методов анализа.

Пособие предназначено для магистрантов специальности 7М05302 Химия. Пособие может быть полезно студентам химических, инженерных, сельскохозяйственных и технологических специальностей при изучении дисциплин «Аналитическая химия», «Физические методы анализа».

1. Общая характеристика физико-химических методов исследования

1. Краткое введение в курс инструментальных методов анализа. Круг проблем, задачи и их решение. Прямые и косвенные методы анализа.
2. Общая характеристика физико-химических методов анализа: область применения, достоинства и недостатки.
3. Классификация инструментальных методов анализа. Краткая характеристика отдельных групп методов.
4. Основные направления и перспективы развития инструментальных методов анализа

В аналитической и органической химии как в качественном, так и количественном анализе кроме собственно химических аналитических реакций широко применяются физико-химические или инструментальные методы (ИМА). Эта группа методов наиболее прогрессивна и в последние десятилетия получает всё более широкое распространение среди традиционных методов анализа, что связано со следующими причинами.

С одной стороны, ИМА позволяют модифицировать традиционные методы (например, титриметрический) применением высокоточных и чувствительных приборов, аппаратуры, измерительных инструментов, позволяют увеличить скорость, экспрессность анализа, точность и чувствительность классических методов. С другой стороны, сами ИМА в большинстве случаев представляют отдельную самостоятельно развивающуюся область, раздел химического анализа.

Инструментальные методы анализа в аналитической практике применяют для изучения строения, установления подлинности соединений и их смесей, а также для количественного определения исследуемых веществ по их специфическим физическим или физико-химическим свойствам.

Инструментальные методы с успехом используются не только в неорганическом анализе, но и в анализе веществ и систем органической структуры, сложных биологически активных и природных соединений, смесей, а также в биологии (биологические методы анализа) и смежных с ней отраслях науки, и, конечно, в производственных процессах. Особое внимание в последнее время уделяется экологической направленности и экономической обоснованности при использовании физико-химических методов анализа.

Физико-химические методы анализа позволяют всесторонне подойти к изучению соотношений между составом и свойствами исследуемых систем. Они основаны на измерении с помощью соответствующих приборов величин различных изменяющихся физических свойств систем в зависимости от протекающих физических и химических процессов, выражающихся в появлении определённого аналитического сигнала. Измеряют, например, интенсивность излучения или степень поглощения лучистой энергии: интенсивность окраски, прозрачность, флуоресценцию и другие оптические

свойства в различных областях спектра (оптические методы), кинетические, электрические, магнитные, радиометрические свойства систем и т.д.

Различают *прямые* и *косвенные* физико-химические методы анализа. В прямых методах непосредственно определяют состав системы в зависимости от ее свойств. В непрямых (косвенных) методах используют отдельные свойства системы для определения, фиксирования конца реакционного аналитического процесса, взаимодействия.

Прямые и косвенные физико-химические методы анализа

Метод	Принцип метода
1. Метод прямых измерений	Измерение физических параметров анализируемой системы
2. Метод косвенных измерений (инструментальное или физико-химическое титрование)	Установление точки эквивалентности по изменению физического параметра системы при проведении аналитической реакции

Основные достоинства инструментальных методов

1. Высокая чувствительность. Наиболее чувствительными являются масс-спектральный и радиоактивационный методы анализа.

Например, чувствительность определения в некоторых методах анализа находится в большинстве случаев в следующих пределах:

Титриметрический анализ (традиционные методы) - около 10^{-1} - 10^{-2} %

Оптические методы: спектроскопия, фотометрия - около 10^{-2} - 10^{-5} %

Кинетические методы химического анализа - 10^{-6} - 10^{-8} %

Радиохимические методы анализа, масс-спектрометрия, нейтронный анализ - 10^{-7} - 10^{-10} %

Основной способ повышения чувствительности физико-химических методов - концентрирование примесей.

2. Экспрессность (быстрота) выполнения. Автоматизация химико-аналитических операций. Анализ малых, микро- и ультрамикроколичеств веществ.

3. Надёжность, достоверность результатов анализа. Математическая и машинная обработка.

Основные недостатки инструментальных методов

1. Отсутствие универсальности в методах обнаружения, разделения и определения. Исключение составляют хроматографические и масс-спектральные комбинированные методы разделения и анализа.

2. Недостаточно высокая точность многих методов.

На точность определения оказывают влияние: ограничения в методах взятия средней пробы, ошибки фотометрических измерений в оптических методах, колебания в радиоаналитических источниках испускания,

возбуждения и т.д. Особо чувствительные методы, как правило, являются наименее точными (например, анализ микропримесей в высокочистых веществах).

3. Ограничения, связанные со свойствами исследуемого материала (коррозия, радиоактивность, токсичность, нелетучесть, большая молярная масса и т.д.).

Области применения инструментальных методов анализа

1. Химико-аналитический контроль физико-химических и технологических процессов.

2. Анализ высокочистых веществ и технических материалов.

3. Титриметрический анализ: инструментальное (безындикаторное) титрование водных и неводных растворов.

4. Массовый и технологический анализ минералов, руд, металлов, сплавов, катализаторов, полупроводников, технических материалов.

5. Анализ объектов окружающей природной среды.

6. Научные исследования в области химического анализа и технологии. Побочные процессы, их анализ. Кинетический анализ. Конформационный анализ. Структурный анализ.

Классификация физико-химических методов анализа

Все физико-химические (инструментальные) методы анализа делят по *принципу использования* на пять больших групп, разделов:

1. Спектральные (оптические) методы анализа.

2. Электроаналитические (электрохимические) методы.

3. Хроматографические методы.

4. Радиометрические и радиофизические методы.

5. Масс-спектрометрические методы.

Отдельные группы методов часто используют во взаимном сочетании и различных комбинациях, так называемые "гибридные" методы. Например, хромато-масс-спектрометрический метод анализа.

По *способу выполнения анализа* ИМА можно подразделить на инструментальные методы титрования, гравиметрии, инструментальные оптические методы и т.д.

По *физико-химическим процессам*, их характеру, способам применения и целевому назначению ИМА делят на следующие группы:

1. Фотометрические и фотохимические методы анализа. Используются все возможные типы химических превращений, связанные с непосредственным или косвенным влиянием на световой поток, излучение.

2. Каталитические, в том числе автокаталитические методы.

3. Термические методы.

4. Электрохимические методы.

5. Хроматографические методы анализа.

6. Радиоаналитические методы.

Физико-химические методы анализа также можно разделить на группы по анализируемым объектам (неорганические, органические, элементоорганические, биологические и др. методы), требованиям к глубине

и результатам анализа (элементный анализ, функциональный анализ, структурные методы, качественные и количественные методы).

Общая характеристика физико-химических методов анализа

I. Спектральные (оптические) методы анализа

Эта группа методов основана на получении и исследовании спектров излучения (эмиссии), поглощения (абсорбции), а также отражения и рассеивания светового потока в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой, рентгеновской и других областях спектра.

Эмиссионные спектральные методы (испускание светового потока)

1. Собственно *эмиссионный спектральный анализ*. Заключается в получении и исследовании спектров эмиссии (излучения, испускания) паров анализируемого вещества, получаемых при действии "жесткого" электрического разряда (электрической дуги, высоковольтной искры и т.д.). Применяется в установлении и определении элементного состава веществ различной природы.

2. *Пламенная спектрофотометрия*. Разновидность эмиссионного анализа, основанная на получении и исследовании эмиссионных спектров элементов вещества, системы при действии "мягких" источников возбуждения (например, пламени газовой смеси водорода или углеводородов с кислородом). Применяется в анализе щелочных, щелочноземельных металлов и других элементов (Na, K, Rb, Cs, Ca, P, Pb, Mn, Cu, Ga, In, Tl).

Абсорбционные спектральные методы анализа

Эта группа методов основана на получении и исследовании спектров поглощения (абсорбции) светового потока.

1. *Атомно-абсорбционная спектроскопия и спектрофотометрия*. Эти методы основаны на способности атомов элемента в пламени поглощать световую энергию при характерных для каждого элемента длинах волн. Достоинства методов: селективность, высокая чувствительность (предел обнаружения доходит до 10^{-9} - 10^{-12} массовых единиц), быстрота выполнения анализа при полной автоматизации, возможность определения более 70 элементов в металлах, сплавах, полупроводниках и т.д. Точность методов, однако, не слишком высока – до 15%. Эти методы дают возможность анализа систем без их предварительного разделения и концентрирования элементов.

2. *Абсорбционная колебательная спектроскопия в инфракрасной области (ИК спектроскопия)*. Основана на поглощении веществом излучения в ИК области длин волн ($2-50 \text{ мкм} = 2,0 \cdot 10^3 - 5,0 \cdot 10^4 \text{ нм}$ или $200 - 5000 \text{ см}^{-1}$). Применяется, в основном, в органическом функциональном и структурном анализе. Позволяет быстро и надежно установить присутствие функциональных групп с кратными связями, гетероатомами (кислород- и азотсодержащие функциональные группы), ароматических и гетероароматических структур. Теория метода и основные положения излагаются в лекционном курсе физики и органической химии.

3. *Абсорбционная спектроскопия и спектрофотометрия в*

ультрафиолетовой (УФ) области спектра (*электронная спектроскопия*). Основана на поглощении излучения в УФ области - при длине волны 200 - 1000 нм (обычно 200 - 400 нм) или частоте $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$. Эта область спектра характеризует сопряжённые системы кратных связей в органических соединениях, ароматические структуры, гетерофункциональные группы и т.д. Применяется при определении хромофорных фрагментов, для установления конфигурации и степени разветвлённости углеродного скелета молекул. Основы УФ спектроскопии представлены в курсе физики и органической химии.

4. Абсорбционная спектроскопия в видимой области спектра (*молекулярная спектроскопия*). К этой группе методов относятся колориметрия, фотоколориметрия и спектрофотометрия в видимой области спектра (1000 – 2000 нм или $5,0 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$).

Колориметрические методы (колориметрия, фотоколориметрия) основаны на сравнении интенсивностей окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного раствора строго определённой концентрации.

Спектрофотометрический метод основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны (монохроматическое излучение), которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

Анализ по отраженному и рассеянному световому потоку

1. Спектроскопия *комбинационного рассеяния* света (КР). Метод основан на измерении излучаемого светового потока, отличающегося по длине волны от поглощённого веществом монохроматического излучения, что определяется молекулярной структурой исследуемого вещества.

2. *Нефелометрия*. Основана на измерении интенсивности света, отражённого или рассеянного суспензией твердого вещества в растворе.

3. *Флуоресцентный* анализ. Метод основан на определении соотношения между поглощённым и излучаемым световыми потоками в УФ области спектра.

К оптическим методам анализа этой группы относятся также *турбидиметрия* (поглощение света суспензиями), *поляриметрия* и *рефрактометрия*.

II. Электроаналитические (электрохимические) методы

К этой группе относятся методы, основанные на измерении и регистрации электрических параметров анализируемых систем, например, количества электричества, прошедшего через раствор электролита, электропроводности, потенциалов электродов, погруженных в раствор и т.д.

1. *Электрогравиметрический анализ*. Метод основан на выделении из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через растворы постоянного электрического тока. По массе выделившегося осадка судят о содержании определяемого вещества в растворе.

2. *Кондуктометрия*. Этот метод основан на измерении

электропроводности анализируемого раствора, изменяющейся в результате химических реакций и зависящей от природы электролита, температуры и концентрации раствора.

3. *Потенциометрия*. Основана на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе, изменяющегося в результате химической реакции. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при прочих постоянных условиях. Потенциометры - приборы для измерения этих потенциалов. Объёмным вариантом метода является потенциометрическое титрование.

4. *Вольтамперометрия*. Группа электроаналитических методов, основанная на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погруженного в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на котором реагирует исследуемое электрохимически активное вещество. Разновидности приложений вольтамперометрии - амперометрическое и вольтамперметрическое титрование. Применяется в количественном анализе неорганических и органических веществ, для исследования кинетики и механизма электродных процессов.

Полярография является одним из наиболее распространенных методов вольтамперометрии. Сущность метода заключается в измерении тока, при котором достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества в приэлектродном пространстве при их диффузии, - предельного диффузионного тока. Величина последнего пропорциональна исходной концентрации вещества или ионов в растворе. В полярографе имеется два электрода: поляризуемый (катод) с малой поверхностью и обычный неполяризуемый (анод). Ток изменяют в зависимости от напряжения в процессе электролиза.

5. *Кулонометрия*. Метод основан на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определяемого вещества при постоянном потенциале, соответствующем потенциалу выделения элемента. В основе метода лежит закон Фарадея. Разновидность метода - кулонометрическое титрование.

III. Хроматографические методы химического анализа

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано на различной сорбируемости компонентов смеси.

В современной хроматографии имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие:

По агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

По механизмам разделения, т.е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1. Адсорбционная хроматография – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;

2. Распределительная хроматография – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

3. Ионообменная хроматография – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

4. Проникающая хроматография – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);

5. Осадочная хроматография – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

6. Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким механизмам.

По применяемой технике:

1) Колоночная хроматография – разделение веществ проводится в специальных колонках;

2) Плоскостная хроматография: а – бумажная – разделение веществ проводится на специальной бумаге; б – тонкослойная – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, или элюэнтную, и вытеснительную хроматографию.

IV. Радиометрические и радиофизические методы анализа

Радиометрические методы основаны на измерении излучения радиоактивных элементов, изотопов, регистрируемые с помощью специальной радиотехнической аппаратуры.

Существуют следующие радиометрические методы: прямого радиометрического определения (осаждение с радиоактивным изотопом), изотопного разбавления, радиоактивационный анализ, фотонейтронный анализ.

Радиофизические методы анализа основаны на использовании некоторых физических явлений при взаимодействии вещества с электромагнитным полем, которые связаны с изменением его электромагнитных свойств.

1. *Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)*. В этом методе используется явление резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле. Применяется для измерения концентрации парамагнитных веществ, исследования окислительно-восстановительных процессов, изучения химической кинетики.

2. *Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*. Методы ЯМР позволяют охарактеризовать положение и характер связей атомов водорода, углерода, фосфора, фтора, азота и др. в органических молекулах, качественно и количественно определять углеводородные и гетерофункциональные фрагменты. Данные методы основаны на измерении частотных характеристик ядер атомов, обладающих магнитными свойствами, в постоянном магнитном поле. Наибольшее распространение получили методы ЯМР на ядрах изотопов: ^1H (протонный магнитный резонанс – ПМР), ^{13}C , ^{17}O , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F и др. Достоинством методов является то, что они позволяют выявить число и взаимную ориентацию близко расположенных ядер атомов по их взаимодействию, и это также входит в круг проблем структурного органического анализа.

V. Масс-спектрометрические методы анализа

Методы *масс-спектрометрии* основаны на регистрации ионов, возникающих при ионизации нейтральных молекул различными способами, одним из наиболее распространенных среди которых является электронный удар по молекулам вещества в газовой фазе при низком давлении (10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст.).

Основные направления и перспективы развития инструментальных методов анализа

1. Структурный анализ. Микро- и макроуровни. Конформационный и тонкий структурный анализ органических веществ. Молекулярный структурный биологический анализ.

2. Многофакторный анализ реакторных систем. Кинетический анализ. Фармакокинетика лекарственных веществ.

3. Сенсорные методы анализа. Биосенсоры. Биологические методы.

4. Эволюционный химический анализ. Саморазвитие каталитических систем в биоанализе, самоорганизация. Биокатализ.

Одним из наиболее перспективных направлений развития физико-химических методов анализа является практика сочетания и комбинирования нескольких методов, включающих последовательные стадии: *разделение - концентрирование - определение - компьютерная обработка* результатов. Примерами таких комбинированных или "гибридных" ("hyphenated", "coupled") методов являются хромато-масс-спектрометрия, экстракционно-инжекционный анализ, экстракционная дифференциальная фотометрия, газо-жидкостная хроматография - ИК спектроскопия и др.

Новое современное лицо аналитической химии формирует такое сочетание инструментальных методов с классическим химическим и

биологическим анализом как ферментный анализ, проточно-инжекционный анализ, реагентная спектрофотометрия. Новейшей формой анализа является компьютерная аналитическая химия (СВАС – Computer Based Analytical Chemistry), особенно в области структурного анализа. Большие успехи достигнуты в разработке современных методов анализа многокомпонентных систем.

Контрольные задания

- 2 Какие признаки положены в основу деления шкалы электромагнитных волн на диапазоны и каковы особенности оптического диапазона?
- 3 Наибольшая энергия требуется:
 - 1) для возбуждения электронов;
 - 2) для возбуждения колебаний атомов в молекуле;
 - 3) для возбуждения вращений молекулы;
 - 4) для переориентации спинов ядер.
- 4 В каких областях спектра наблюдаются электронно-колебательно-вращательные, колебательно-вращательные и вращательные спектры?
- 5 В каких областях спектра проявляются переходы между электронными, колебательными и вращательными состояниями молекул?
 - 1) Колебательные - в ИК-области, вращательные - в УФ-области, электронные - в микроволновой;
 - 2) Колебательные - в микроволновой, электронные - в УФ-области, вращательные - в ИК-области;
 - 3) Колебательные - в ИК-области, вращательные - в микроволновой, электронные - в УФ-области;
 - 4) Колебательные - в УФ-области, электронные - в ИК-области, вращательные - в микроволновой.

2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Теоретические основы оптических методов исследования
2. Обоснование и краткая характеристика основных групп молекулярно-абсорбционных спектральных методов.

Теоретические основы оптических методов исследования

К оптическим методам анализа относят методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к изменению энергии молекул, атомов, ионов и электронов в веществе и может проявляться в виде излучения (эмиссия), поглощения (абсорбция), отражения, преломления и рассеяния электромагнитного излучения (в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой и других областях спектра).

Электромагнитное излучение описывается системой взаимосвязанных параметров: длиной волны, частотой, волновым числом.

Длина волны λ — расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Обычно для измерения длины волны используются кратные метру и подходящие для данного диапазона спектра электромагнитного излучения единицы: нанометр для ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона ($1 \text{ нм} = 1 \times 10^9 \text{ м}$) и микрометр (микрон) для инфракрасного (ИК) диапазона ($1 \text{ мкм} = 1 \times 10^6 \text{ м} = 10^3 \text{ нм}$). Часто применяется, хотя и не рекомендуется к применению, внесистемная единица ангстрем ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$).

Частота ν — число колебаний в единицу времени, измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 / \text{с}$) или, чаще, кратных ему единицах: мегагерцах ($1 \text{ МГц} = 1 \times 10^6 \text{ Гц}$), гигагерцах ($1 \text{ ГГц} = 1 \times 10^9 \text{ Гц}$) и терагерцах ($1 \text{ ТГц} = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$). Частота связана с длиной волны электромагнитного излучения соотношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где c — скорость света в данной среде (для вакуума $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ м/с}$).

Волновое число $\bar{\nu}$ — число длин волн, укладывающихся в единицу длины:

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

Волновое число чаще всего измеряют в обратных сантиметрах, см^{-1} . Если при этом длина волны выражается в нанометрах, волновое число рассчитывается по следующей формуле

$$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda}.$$

Важнейшей характеристикой излучения, необходимой для корректного описания процесса взаимодействия излучения с веществом, является его

спектр. Спектр излучения представляет собой зависимость интенсивности излучения от энергии фотонов или параметров, определяющих эту энергию, — длины волны, частоты, волнового числа. Сравнивая спектр падающего на вещество со спектром прошедшего через вещество (отраженного от вещества, рассеянного веществом) излучения, можно определить спектр пропускания (поглощения, отражения, рассеивания) вещества.

Таким образом, спектр вещества — это зависимость какого-либо оптического параметра данного вещества (коэффициента поглощения, пропускания, отражения, рассеивания, преломления) от энергии фотона (длины волны, частоты, волнового числа излучения).

Спектры могут быть непрерывными или дискретными. Спектр часто выражают в виде графика, по оси абсцисс которого отложена одна из величин, характеризующих энергию фотона, а по оси ординат — интенсивность излучения (процессы эмиссии или люминесценции) или соответствующие оптические параметры вещества.

В качественном анализе используется тот факт, что любое вещество характеризуется своим, только ему присущим, набором спектральных линий (полос), причем расположение этих линий (полос) в спектре определяется только природой вещества и не зависит от его содержания. Таким образом, качественный анализ проводят по положению линий в спектре. Очевидно, что широкие линии могут перекрываться, что затрудняет или делает невозможным идентификацию отдельных компонентов. Поэтому спектральный качественный анализ чаще применяется в атомной спектроскопии и реже — в молекулярной.

Для количественного анализа используется зависимость амплитуды спектральной линии от содержания определяемого компонента. В этом случае наложение спектральных линий также может приводить к искажению аналитического сигнала. Таким образом, в оптических методах присутствие посторонних веществ в исследуемом объекте может иногда являться источником систематических ошибок.

Весь спектр электромагнитного излучения традиционно делят на несколько областей в зависимости от длины волны. В оптических методах для химического анализа чаще всего используют три области спектра: ультрафиолетовую (УФ) (для анализа обычно используется диапазон 200—400 нм), видимую (400—750 нм) и инфракрасную (ИК) (более 750 нм) и, соответственно, различают варианты спектральных методов.

Кроме того, оптические методы анализа классифицируются по характеру взаимодействия света с веществом:

1. Излучение света: атомно-эмиссионный спектральный анализ (эмиссионная фотометрия пламени), люминесцентный (флуоресцентный) анализ
2. Поглощение света: атомно-абсорбционный анализ, спектрофотометрия в УФ и видимой области спектра, фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия
3. Отражение света: спектроскопия диффузного отражения

4. Преломление света: рефрактометрия
5. Рассеяние света: нефелометрия, турбидиметрия
6. Вращение плоскости поляризации: поляриметрия

2. Обоснование и краткая характеристика основных групп молекулярно-абсорбционных спектральных методов

Абсорбционные спектральные методы анализа основаны на получении и исследовании спектров поглощения (абсорбции) светового потока. Делится на два больших раздела.

1. *Атомно-абсорбционная* спектроскопия и спектрофотометрия. Эти методы основаны на способности атомов элемента в пламени поглощать световую энергию при характерных для каждого элемента длинах волн. Достоинства методов: селективность, высокая чувствительность (предел обнаружения доходит до 10^{-9} – 10^{-12} массовых единиц), быстрота выполнения анализа при полной автоматизации, возможность определения более 70 элементов в металлах, сплавах, полупроводниках и т.д. Точность методов, однако, не слишком высока – до 15%. Эти методы дают возможность анализа систем без их предварительного разделения и концентрирования элементов.

2. *Молекулярная абсорбционная* спектроскопия и спектрофотометрия. Является наиболее распространённой группой оптических методов анализа. Основана на избирательном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определённого оптического диапазона молекулами и ионами анализируемого вещества или продуктов его взаимодействия с соответствующими реагентами.

2.1. *Абсорбционная колебательная* спектроскопия в инфракрасной области спектра (ИК спектроскопия). Основана на поглощении веществом излучения в ИК области длин волн ($2 - 50 \text{ мкм} = 2,0 \cdot 10^3 - 5,0 \cdot 10^4 \text{ нм}$ или $200 - 5000 \text{ см}^{-1}$). Применяется, в основном, в органическом функциональном и структурном анализе. Позволяет быстро и надёжно установить присутствие функциональных групп с кратными связями, гетероатомами (кислород- и азотсодержащие функциональные группы), ароматических и гетероароматических структур.

2.2. Абсорбционная спектроскопия и спектрофотометрия в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (*электронная спектроскопия* или *УФ - спектроскопия*). Основана на поглощении излучения в УФ области спектра - при длине волны $200 - 1000 \text{ нм}$ (обычно $200 - 400 \text{ нм}$) или частоте $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, что характеризует сопряжённые системы кратных связей в органических соединениях, ароматические структуры, гетерофункциональные группы и т.д. Применяется при определении хромофорных фрагментов, для установления конфигурации и степени разветвлённости углеродного скелета молекул.

2.3. Абсорбционная спектроскопия и спектрофотометрия в видимой области спектра (*молекулярная спектроскопия*). К этой группе относятся колориметрия, фотоколориметрия и спектрофотометрия в видимой области

спектра (1000 - 2000 нм или $5,0 \cdot 10^3$ - $1,0 \cdot 10^4$ см⁻¹).

Абсорбционные методы включают в себя *колориметрические* методы (колориметрия и фотоколориметрия), которые основаны на сравнении интенсивностей окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного раствора строго определённой концентрации в видимой области спектра, и *спектрофотометрические* методы, основанные на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны монохроматического излучения, которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на поглощении излучения однородными системами, в которых не учитывается отражение и рассеивание световой энергии, эти методы объединяют в одну группу *фотометрических методов анализа* (фотометрии).

2.1 ФОТОМЕТРИЯ

1. Теоретические основы фотометрических методов исследования. Электромагнитное излучение, его характеристики. Закон поглощения света Бугера – Ламберта – Бера

2. Спектры поглощения в фотометрии. Способы измерения поглощения. Колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия.

3. Фотометрический анализ: основные операции, условия определения. Способы расчёта содержания компонентов системы. Возможности, практическое применение фотометрии, достоинства и недостатки.

4. Анализ многокомпонентных систем.

5. Дифференциальная фотометрия.

6. Экстракционная фотометрия.

7. Фотометрическое титрование.

Теоретические основы фотометрических методов исследования. Электромагнитное излучение, его характеристики. Закон поглощения света Бугера – Ламберта – Бера

В фотометрии используют явление избирательного поглощения света молекулами и ионами анализируемого вещества. При поглощении светового потока осуществляются электронные переходы с одного энергетического уровня основного состояния молекулы с меньшей энергией E_0 на уровень с возбуждённым состоянием E_1 , где $E_1 > E_0$. Эти электронные переходы способствуют появлению строго определённых полос поглощения в спектрах.

Энергия поглощения (энергия квантов, фотонов) ΔE определяется уравнением Бора:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$$

где h - постоянная Планка ($6,63 \times 10^{-34}$ Дж·с),

ν - частота поглощённого излучения

В любом стационарном состоянии полная энергия молекулы состоит из трёх составляющих: энергии движения электронов $E_э$, находящихся в электростатическом поле ядер атомов, энергии колебаний атомов молекулы $E_к$ и энергии вращения молекулы в целом $E_в$. Тогда полная энергия ΔE будет выражаться уравнением:

$$\Delta E = \Delta E_э + \Delta E_к + \Delta E_в$$

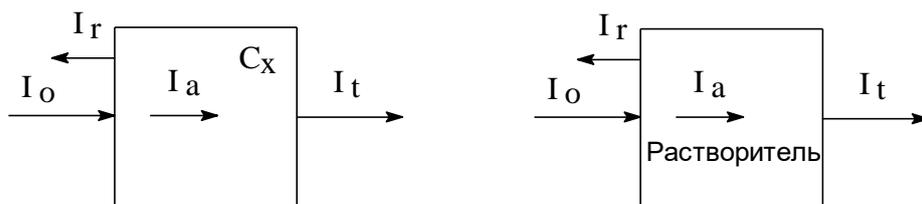
В большинстве оптических методов такие три основных типа перехода из стационарного в возбуждённое состояние молекулы - электронные, колебательные и вращательные - определяют вид спектра.

При изменении энергии вращения молекулы и энергии колебания её

атомов в интервале 0,4 - 150 кДж/моль наблюдается поглощение в области длин волн около $10^3 - 10^5$ нм (или в области волновых чисел $\bar{\nu} 10^2 - 10^4$ см⁻¹ - инфракрасной области пограничной с видимой областью спектра). При изменении энергии движения внешних ("оптических") электронов в молекуле в интервале 150 - 600 кДж/моль наблюдаемый спектр поглощения называется электронным и находится в видимой (обычно более 800 нм) и ультрафиолетовой (200 - 400 нм) областях.

Необходимо отметить, что не все энергетические изменения в молекуле равновероятны. Переходы, вероятность которых велика, называются разрешёнными, при небольшой вероятности - запрещёнными.

Для оценки поглощения излучения вводятся две непосредственно измеряемые величины: T – пропускание и A (или D) – поглощение или оптическая плотность. Если поток монохроматического излучения соответствующей длины волны пропустить параллельно через две кюветы толщиной L (в см) с раствором анализируемого вещества концентрации C_x и чистым растворителем, не обладающим сравнимой поглощающей способностью, то после прохождения света через анализируемый раствор его интенсивность уменьшается $I_t < I_0$.



Ослабление интенсивности светового потока происходит за счёт поглощения энергии веществом, а также отражения и рассеивания излучения стенками кюветы и растворителем.

$$I_0 = I_t + I_a + I_r$$

где I_0 - интенсивность излучения, падающего на раствор;

I_t - интенсивность излучения, прошедшего через раствор;

I_a - интенсивность поглощённого излучения, расходуемого на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии молекул;

I_r - интенсивность отражённого излучения

Величину I_r обычно не учитывают, так как интенсивность отражения компенсируется кюветой с растворителем. Тогда:

$$I_0 = I_t + I_a$$

$$I_a = I_0 - I_t$$

Величины интенсивности светового потока можно измерить. Связь между интенсивностью падающего и поглощённого излучения устанавливает

основной закон светопоглощения – закон Бугера – Ламберта – Бера, согласно которому однородные слои вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока.

$$I_t = I_o \cdot 10^{-k \cdot c \cdot L}$$

$$\lg \frac{I_o}{I_t} = k \cdot c \cdot L$$

где k - коэффициент поглощения (коэффициент погашения, экстинкции);
 c - концентрация вещества, выраженная в различных единицах;
 L - толщина слоя (см)

Можно также показать следующее:

$$\lg \frac{I_o}{I_t} = A$$

$$A = k \cdot c \cdot L$$

где A – *оптическая плотность* раствора анализируемого вещества (оптическое поглощение; иногда обозначается буквой D), без размерности

$$\frac{I_t}{I_o} = T$$

$$A = \lg \frac{1}{T} = - \lg T$$

где T – *пропускание* (0 - 1, 0 - 100%) или коэффициент пропускания (при $L = 1$ см).

Из объединенного закона Бугера – Ламберта – Бера следует, что:

1. Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока.

2. Если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.

3. Оптическая плотность раствора анализируемого вещества прямо пропорциональна его концентрации и толщине слоя.

Коэффициент поглощения k зависит от природы анализируемого вещества, длины волны светового потока и температуры, но не зависит от концентрации и толщины слоя раствора. Если концентрация раствора молярная, то применяется *молярный коэффициент* (показатель) светопоглощения ϵ_λ ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), который определяет оптическую плотность 1М раствора при толщине слоя 1 см.

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A}{C \cdot L}$$

Молярный коэффициент поглощения характеризует чувствительность фотометрических определений, позволяет сравнивать их. Чем больше значение ε_{λ} , тем выше чувствительность фотометрического определения.

Если концентрация раствора выражена в процентах, то используется *удельный показатель* поглощения $E_{1\text{см}}^{1\%}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), который определяет оптическую плотность 1% раствора при толщине слоя 1 см.

Расчёт значений коэффициентов поглощения проводят по формулам:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A}{C_M \cdot L} \qquad E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A}{C_{\%} \cdot L}$$

Зависимость оптической плотности от концентрации раствора (при постоянной толщине слоя L) графически выражается прямой, проходящей через начало координат, - это *градуировочный график*. График должен быть прямолинейным (рис. 1).

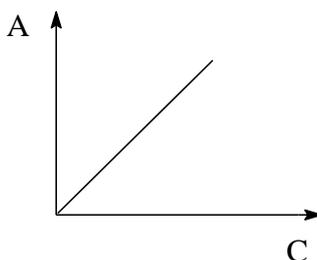


Рисунок 1 Зависимость оптической плотности A от концентрации раствора C (градуировочный график)

Линейный характер зависимости наблюдается не всегда, в том случае, когда имеются *отклонения* от закона Бугера – Ламберта – Бера.

Причины отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера

1. Причины, вызванные ошибками аналитика и инструментальными ошибками:

1.1. Немонохроматичность, большая интенсивность и непараллельность светового потока, падающего на образец. Закон выполняется для монохроматического света не слишком высокой интенсивности.

1.2. Высокая концентрация растворов и связанное с ней изменение показателя преломления, от которого зависит коэффициент светопоглощения ε_{λ} . Закон справедлив для разбавленных растворов с концентрацией $C_M < 0,01$ моль/дм³.

1.3. Температура. Должна оставаться постоянной при измерениях.

2. Причины, вызванные реальными физико-химическими процессами в системе.

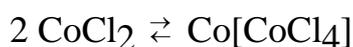
2.1. Изменение состава и концентрации растворов вследствие взаимодействия растворенного вещества с растворителем и другими мешающими компонентами.

2.2. Процессы протонирования и депротонирования, ассоциации и диссоциации, реакции гидролиза и комплексообразования, которые приводят к появлению поглощающих частиц с другими оптическими свойствами.

Например:



Изменение pH раствора



(комплексообразование)

Спектры поглощения в фотометрии. Способы измерения поглощения. Колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия

Спектр поглощения – это графическое изображение зависимости поглощения веществом электромагнитного излучения от длины волны или частоты (рис. 2).

В видимой и УФ областях спектра (молекулярные и электронные спектры) обычно используют длину волны и оптическую плотность (пропускание или молярный коэффициент поглощения) для построения спектра раствора вещества известной концентрации. Для этого измеряют интенсивность поглощения при разных длинах волн.

Электронные спектры поглощения характеризуются следующими показателями:

1. λ_{max} (ν_{max}) – Длина волны (волновое число, или частота) максимальной полосы поглощения. Определяет энергию электронного перехода.

2. ϵ_{max} – Молярный коэффициент поглощения (экстинкции) при максимуме полосы поглощения. Определяет вероятность электронного перехода.

3. σ – Полуширина полосы на высоте $1/2 \epsilon_{\text{max}}$. Характеризует степень "размытости" поглощения (чем меньше величина σ , тем точнее анализ, меньше погрешности и надёжнее результаты определения).

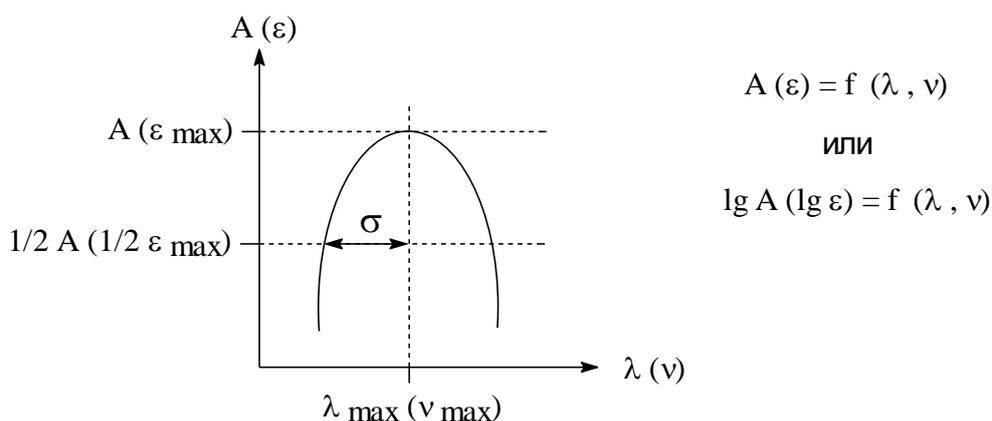


Рисунок 2 Зависимость оптической плотности A от длины волны λ или частоты ν (спектр поглощения)

Отдельные полосы в спектрах поглощения математически описываются законом нормального распределения *Гаусса*:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot e^{-\frac{(\nu - \nu_{\max})^2}{\sigma^2}} \cdot \ln 2$$

где ν и ν_{\max} – волновые числа (единичное и в точке максимума)

Электронные спектры веществ имеют различный характер, так как способность поглощать излучение при определенных длинах волн зависит от электронного строения молекул. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей (МО) электроны в молекуле могут находиться на связывающих орбиталях (уровни с малой энергией; электроны, участвующие в образовании химических связей), несвязывающих (p -электроны, не участвующие в образовании связей) и разрыхляющих орбиталях (безэлектронные орбитали с большой энергией).

При поглощении излучения молекулами электроны переходят на разрыхляющую орбиталь, что сопровождается перераспределением электронной плотности и изменением оптических свойств.

Электронные переходы в возбужденных молекулах (с участием p -, d - и f - электронов) сопровождаются изменением положения полос поглощения и в видимой области спектра, что приводит к изменению цвета веществ за счёт активации хромофоров при влиянии ауксохромных групп (см. ионно-хромофорную теорию цветности). Смещение полос поглощения в сторону более длинных волн – батохромный эффект, в сторону более коротких – гипсохромный эффект. Усиление поглощения – гиперхромный, а уменьшение – гипохромный эффект.

По способу оценки интенсивности поглощения молекулярно-абсорбционный спектральный анализ делится на колориметрические,

фотоэлектроколориметрические и спектрофотометрические методы.

Колориметрический метод основан на визуальном определении интенсивности поглощения электромагнитных волн растворами окрашенных веществ. Метод предложен в 1795 г. русским химиком В.М. Севергиным.

Колориметрический анализ включает несколько способов определения неизвестной концентрации различными методами сравнения интенсивностей:

1. *Метод стандартных серий.* Заключается в подготовке серии стандартных растворов с различной известной концентрацией определяемого вещества, отличающихся интенсивностью окраски примерно на 10-15%. Проводят сравнение окраски анализируемой пробы со стандартами и осуществляют выбор одинаково окрашенных растворов или двух ближайших по окраске с исследуемым. В этом случае концентрация $C_x = C_{ст.}$

Недостатками метода являются малая точность (можно получить только приблизительные значения концентраций – в пределах двух соседних стандартов) и возможность определения систем лишь с достаточно устойчивой во времени окраской.

3. *Метод разбавления.* Проводят разбавление окрашенной аналитической пробы до совпадения окраски со стандартом.

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.}}{V_x}$$

3. *Колориметрическое титрование.* Уравнивают окраску анализируемой смеси и раствора сравнения, содержащего все компоненты за исключением анализируемого, добавляя к раствору сравнения раствор определяемого вещества известной концентрации.

4. *Метод уравнивания.* Изменяют толщину поглощаемого слоя с помощью прибора - колориметра, уравнивая окраску.

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot L_{ст.}}{L_x}$$

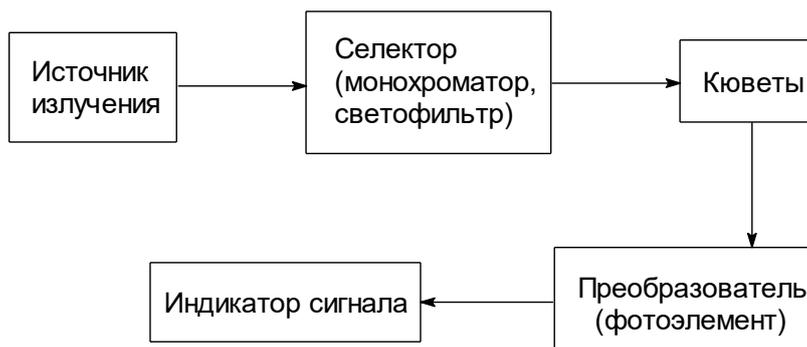
Колориметрический метод в настоящее время, в основном, применяется в полевых лабораториях. Метод удобен тем, что не требует подчинения закону светопоглощения, является экспрессным. Недостаток - большая погрешность определения (5-10%). Метод используется для определения окраски и рН растворов веществ.

Для определения окраски растворов и жидкостей используют 4 стандартных раствора: $FeCl_3$, $CoCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4$. Смешением различных количеств исходных стандартов готовят 4 основных раствора коричневого, желтого, розового и зеленого цвета. Из каждого основного раствора готовят серию 7 эталонных растворов на 0,1М H_2SO_4 . Окраска раствора анализируемого вещества должна соответствовать окраске какого-либо эталонного раствора.

Для определения рН анализируемого раствора с помощью универсальных индикаторов выбирают 5-6 буферных растворов, имеющих близкие значения рН. В растворы добавляют соответствующий индикатор и сравнивают окраску анализируемого и стандартного буферного растворов. При совпадении окрасок $pH_x = pH_{ст}$.

В методах инструментальной фотометрии применяются приборы – *фотометры*, в которых приёмником света является фотоэлемент, преобразующий световую энергию в электрическую.

Принципиальная схема устройства фотометров



Функции фотометров:

1. Разложение полихроматического светового потока и выделение нужного интервала длин волн.
2. Измерение параметров поглощения света веществом.

В зависимости от способа разложения светового потока на составляющие различают два типа абсорбционных спектрометров: фотоэлектроколориметры и спектрофотометры. В первых используют светофильтры, пропускающие полихроматическое излучение в определенном интервале длин волн ($\Delta \lambda = 30-100$ нм), монохроматизация отсутствует. В спектрофотометрах применяют монохроматизаторы, пропускающие только монохроматические лучи ($\Delta \lambda = 1-2$ нм): кварцевые призмы, дифракционные решетки.

Фотоэлектроколориметрический метод (ФЭК) основан на измерении светопоглощения окрашенным веществом немонахроматического излучения в видимой области спектра.

Спектрофотометрический метод (СФ) основан на измерении поглощения веществом монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК областях спектра. Использование строго монохроматического излучения повышает чувствительность, избирательность (селективность), точность определений, позволяет анализировать не только окрашенные, но и бесцветные соединения.

Фотометрический анализ: основные операции, условия определения. Способы расчёта содержания компонентов системы. Возможности, практическое применение фотометрии, достоинства и недостатки

Стадии (этапы) фотометрического анализа

1. Пробоотбор и подготовка пробы к анализу. Выбор фотометрической формы лабораторного образца. Растворение, разведение, проведение аналитической реакции для получения окрашенного продукта и т.д.
2. Запись спектра поглощения и выбор рабочей длины волны.
3. Определение области концентраций, в которой система подчиняется основному закону светопоглощения.
4. Измерение оптической плотности анализируемого раствора.
5. Определение содержания анализируемого вещества расчетным методом, решением уравнения прямой, построенной способом наименьших квадратов, или по калибровочному графику.

Выбор оптимальных условий фотометрического определения

1. Рабочая длина волны. Выбирают, как правило, по максимуму полосы поглощения λ_{\max} . Правильный выбор обуславливает точность и чувствительность определения.
2. Оптическая плотность A . Наибольшая точность измерения достигается при $A = 0,4-0,7$ условных единиц.
3. Толщина светопоглощающего слоя L . Оптическая плотность прямо пропорциональна толщине слоя L . Однако, величина L должна быть не более 5 см (иначе увеличится эффект рассеивания светового потока).
4. В качестве раствора сравнения рекомендуется использовать контрольный раствор, содержащий все компоненты без анализируемого вещества.
5. Оптимальная концентрация определяемого вещества $C_x < 0,01$ моль/дм³.

Требования к фотометрическим реакциям

1. Реакция должна сопровождаться изменением светопоглощения.
2. Реакция должна протекать с образованием окрашенного соединения (за счёт комплексообразования, реакций окисления - восстановления, при введении хромофорных группировок).
3. Реакция должна протекать быстро, стехиометрично и до конца. Продукты реакции должны иметь постоянный состав.
4. Реакция должна быть избирательной, проходить только с определяемым компонентом, должна быть чувствительной, а определение - точным. Погрешность традиционных фотометрических методов 1-3%.
5. Интенсивность окраски должна сохраняться во времени.

Способы расчёта содержания определяемого компонента

1. *Метод градуировочного графика.* Построение графика проводят традиционным способом: измеряют оптическую плотность серии стандартных растворов $A_{ст}$. (для 1-го, 2-го, 3-го, n-го растворов) и устанавливают её зависимость от известной концентрации $C_{ст}$. Исходя из ряда точек строят график зависимости $A_{ст}$. от $C_{ст}$. По значениям оптической плотности анализируемого раствора A_x в опыте находят искомую

концентрацию C_X по графику (рис. 3).

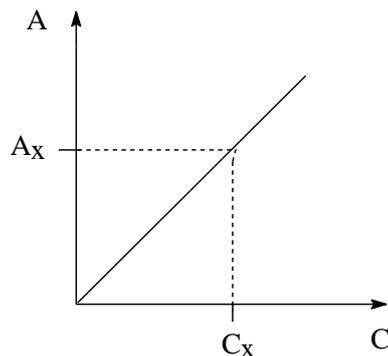


Рисунок 3 Градуировочный (калибровочный график)

Этот метод наиболее распространен в практической фотометрии и применяется при серийных анализах.

2. Способ расчета через молярный (или удельный) *коэффициенты светопоглощения*. Измеряют оптическую плотность серии стандартных растворов и проводят расчёт.

$$\varepsilon_i = \frac{A_{\text{ст.}}^i}{C_{\text{ст.}}^i \cdot L} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i}{i} \quad C_X = \frac{A_X}{\varepsilon \cdot L}$$

3. *Метод (способ) одного стандарта*. Измеряют $A_{\text{ст.}}$ и A_X , рассчитывают C_X .

$$\frac{A_{\text{ст.}}}{A_X} = \frac{C_{\text{ст.}}}{C_X} \quad C_X = \frac{A_X \cdot C_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}}}$$

4. Метод добавок стандарта.

$$A_X = \varepsilon \cdot C_X \cdot L \quad A_{X+\text{ст.}} = \varepsilon \cdot (C_X + C_{\text{ст.}}) \cdot L$$

$$\frac{A_X}{A_{X+\text{ст.}}} = \frac{C_X}{C_X + C_{\text{ст.}}} \quad C_X = \frac{A_X \cdot C_{\text{ст.}}}{A_{X+\text{ст.}} - A_X}$$

Определяют оптическую плотность A_X анализируемого раствора неизвестной концентрации C_X , добавляют к нему известное количество стандарта концентрации $C_{\text{ст.}}$, измеряя $A_{X+\text{ст.}}$. Метод применяется в анализе растворов сложного состава, особенно в присутствии примесей.

Фотометрические методы анализа широко используются для определения неорганических и, особенно, органических компонентов систем. Фотометрия применяется в металлургической, электронной, химической отраслях промышленности, аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем. В научных

исследованиях эти методы используются также для определения констант ионизации кислот и оснований, состава и устойчивости комплексных соединений (методы изомолярных серий), в структурном анализе органических веществ.

Достоинства фотометрии

1. Достаточно высокая чувствительность методов.
2. Избирательность и многовариантность. Возможность определения широкого круга объектов. Возможность анализа примесей.
3. Экспрессность. Хорошая воспроизводимость.

Из недостатков следует отметить необходимость предварительной подготовки и калибровки приборов.

Перспективы и тенденции развития фотометрических методов

1. Разработка новых вариантов фотометрии и расширение возможностей методов.
2. Применение математических методов для выбора условий и обработки результатов.
3. Использование компьютерных программируемых систем в фотометрии.

Анализ многокомпонентных систем

Фотометрический метод анализа позволяет также определять несколько не взаимодействующих друг с другом окрашенных компонентов смеси без их предварительного разделения.

В анализе многокомпонентных систем известны несколько случаев:

1. Вещества поглощают световую энергию при различных длинах волн, спектры поглощения не накладываются друг на друга во всём рабочем интервале длин волн. В этом случае анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности.

$$\begin{aligned} \text{При } \lambda_1 : C_1 &= \frac{A_1}{\varepsilon_1 \cdot L} & \text{при } \lambda_2 : C_2 &= \frac{A_2}{\varepsilon_2 \cdot L} \\ & & \text{при } \lambda_n : C_n &= \frac{A_n}{\varepsilon_n \cdot L} \end{aligned}$$

2. Частичное наложение спектров друг на друга.
3. Полное наложение спектров компонентов смеси. Система неразрешима в рамках традиционных подходов.

Если спектры хотя бы частично перекрываются, то выделение аналитических полос для каждого отдельного компонента становится более сложной задачей. В этом случае анализ системы проводят, исходя из *принципа (правила) аддитивности*. Этот принцип заключается в том, что суммарные свойства системы складываются из индивидуальных свойств её компонентов. В этом случае система подчиняется правилу аддитивности.

Принцип аддитивности в фотометрии заключается в том, что

веществ, а также при необходимости устранить мешающее влияние посторонних компонентов и исключить поглощение реактива.

Сущность метода заключается в измерении светопоглощения анализируемого раствора относительно раствора сравнения, содержащего известное количество определяемого компонента C_0 , близкое искомому C_X . Основой метода является пропорциональная зависимость разности оптических плотностей исследуемого раствора A_X и стандартного раствора (раствора сравнения) A_0 от разности их концентраций $C_X - C_0$.

$$\Delta A_{\text{отн.}}^X = A_X - A_0 = f(\Delta C = C_X - C_0)$$

В зависимости от способа измерения относительной оптической плотности $\square A_{\text{отн.}}$ и расчета концентраций растворов выделяют два варианта дифференциальной фотометрии.

1. $C_X > C_0$, тогда $A_X > A_0$ и $\Delta A_{\text{отн.}}^X = A_X - A_0 = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot (C_X - C_0)$
2. $C_X < C_0$, тогда $A_X < A_0$ и $\Delta A_{\text{отн.}}^X = A_0 - A_X = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot (C_0 - C_X)$

Наиболее часто используют первый вариант.

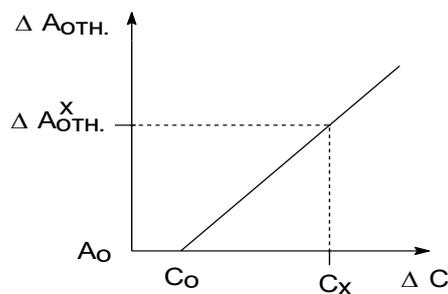
Концентрацию анализируемого компонента определяют при помощи градуировочной кривой или расчетным способом.

1. Нахождение концентрации C_X по градуировочному графику. Для его построения готовят серию стандартных растворов с возрастающей концентрацией и измеряют их относительную оптическую плотность по раствору с концентрацией C_0 .

$$\Delta A_{\text{отн.}}^{\text{ст.}} = A_{\text{ст.}}^n - A_0 = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot (C_{\text{ст.}}^n - C_0)$$

где n – количество стандартов

Измерив относительную оптическую плотность исследуемого раствора $\Delta A_{\text{отн.}}^X$ по отношению к раствору сравнения, находят по графику C_X (рис. 4).



$$\Delta A_{\text{отн.}}^X = A_X - A_0 = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot (C_X - C_0)$$

Рисунок 4 Калибровочный график в дифференциальной фотометрии

Относительная оптическая плотность $\Delta A_{\text{отн.}}$, так же как и истинная, прямо пропорциональна концентрации вещества, но прямая не проходит через начало координат.

2. Нахождение концентрации C_X *расчётным методом* с использованием фактора пересчёта F .

$$\frac{\Delta A_{\text{отн.}}^X}{\Delta A_{\text{отн.}}^{\text{ст.}}} = \frac{C_X - C_0}{C_{\text{ст.}} - C_0} \quad C_X = C_0 + \frac{\Delta A_{\text{отн.}}^X \cdot (C_{\text{ст.}} - C_0)}{\Delta A_{\text{отн.}}^{\text{ст.}}}$$

$$C_X = C_0 + F \cdot \Delta A_{\text{отн.}}^X$$

Для определения фактора пересчёта F в серии стандартных растворов измеряют оптическую плотность каждого раствора по отношению к предыдущему. Фактор пересчёта F (обратный угловой коэффициент градуировочного графика) - это отношение разности концентраций стандартного раствора и раствора сравнения к относительной оптической плотности стандартного раствора.

$$F = \frac{C_{\text{ст.}}^n - C_0}{\Delta A_{\text{отн.}}^n}$$

Метод дифференциальной фотометрии находит применение в экспресс-анализе.

Экстракционно-фотометрический анализ

Экстракционная фотометрия основана на сочетании экстракции определяемого вещества в виде окрашенного анионного или катионного комплекса с органическим реагентом и его последующем фотометрическом определении. Метод применяют при анализе сложных смесей, определении примесей в присутствии значительных количеств основных компонентов, устранении мешающего влияния примесей, в анализе редких и рассеянных элементов, органических лекарственных веществ, для которых требуется концентрирование и экстракция. Метод включает как основные положения экстракции, так и фотометрии, и нами в настоящем курсе подробно не рассматривается.

Фотометрическое титрование

Метод фотометрического титрования заключается в фотометрических измерениях в процессе титрования и служит для контроля за титрованием и фиксирования точки конца титрования. Метод основан на определении зависимости оптической плотности от объёма титранта и построении на основании этой зависимости кривой титрования.

Существует несколько вариантов метода:

1. В качестве титранта используют окрашенный раствор. В процессе титрования образуются бесцветные продукты реакции. После достижения

точки эквивалентности оптическая плотность резко возрастает (рис. 5).



Рисунок 5 Кривая титрования

2. Из бесцветных реагентов в процессе титрования образуются окрашенные продукты реакции. Вначале наблюдается постепенное увеличение оптической плотности, затем после достижения точки эквивалентности в конце титрования поглощение перестаёт зависеть от объёма титранта (рис. 6).

3. Анализируют окрашенное вещество, количество которого в процессе титрования уменьшается, и оптическая плотность снижается (рис. 7).

О содержании анализируемого компонента судят по объёму титранта V_x , соответствующему линии эквивалентности.



Рисунки 6, 7 Кривые титрования

Определить объём раствора титранта можно также расчётным методом, решая систему двух уравнений:

$$\begin{cases} A_1 = a_1 + b_1 \cdot V_x \\ A_2 = a_2 + b_2 \cdot V_x \end{cases}$$

где a_1 , a_2 , b_1 и b_2 - стехиометрические коэффициенты

Фотометрическое фиксирование конечной точки титрования применимо ко всем типам химических реакций поглощающих систем, подчиняющихся основному закону светопоглощения.

Контрольные задания

1. В чем состоит различие колориметрического, фотометрического и спектрофотометрического методов анализа?

2. Привести уравнение, связывающие коэффициент пропускания оптическую плотность.
3. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения?
4. В каких координатах можно представить спектр поглощения?
5. Какова сущность закона Бугера-Ламберта-Бера?
6. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длина волны; б) толщина светопоглощающего слоя (кюветы); в) концентрации.
7. Объясните сущность методов определения концентрации анализируемого вещества методами градуировочного графика и метода добавок.
8. В каком случае в фотометрическом анализе используется свойство аддитивности оптической плотности?
9. Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50., если при фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см³ приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см³, измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{ст}, см^3$	0,5	1	2	3	4
A	0,06	0,12	0,25	0,38	0,50

10. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti , растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{x+ст} = 0,650$, $A_x = 0,250$. Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.
11. Для определения железа в промышленной воде из 100 мл воды после упаривания и обработки о-фенантралином было получено 25 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине слоя 1 см оказалась равной 0,486. Определить содержание железа в промышленной воде (в мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100.
12. Для определения меди в цветном сплаве из навески 0,325 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была 0,254. Определить содержание меди в сплаве (в %), если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423.
13. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,14.

14. Навеску 1 г металла, содержащего олово, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100 мл. Из полученного раствора отобрали пять проб по 10,0 мл, из них после обработки дитиолом получили по 25 мл окрашенных растворов, оптическая плотность которых была 0,32; 0,35; 0,30; 0,31; 0,33. Для приготовления стандартного раствора 1 г металла, содержащего 4,56% олова, растворили и обработали в тех же условиях. Оптическая плотность полученных растворов была 0,20; 0,23; 0,23; 0,21; 0,24. Определить содержание олова в металле (в %).
15. Для определения молибдена по реакции с дитиолом калибровочный график должен охватывать интервал оптических плотностей от 0,15 до 1,50. Определить, какую навеску чистой MoO_3 следует растворить в 25 мл раствора щелочи, чтобы оптические плотности взятых проб объемом 1—10 мл и разбавленных до 50 мл составили 0,15—1,50 при толщине слоя кюветы 1 см и молярном коэффициенте поглощения окрашенного соединения 1,3-Ю4.
16. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой при длине волны 416 нм равен 4000. Определить, какую навеску $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 50 мл воды, чтобы из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 мл был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была бы 1,5.
17. Оптическая плотность 0,001 М раствора бихромата калия в кювете с толщиной слоя 1,0 см при 410 нм равна 1,15, при 675 нм — 0,11. Оптические плотности 0,05 М раствора сульфата меди при тех же условиях равны соответственно 0,15 и 1,40. Навеску 4,45 г смеси, содержащей эти соли, растворили в 500 мл воды и из 10 мл раствора после разбавления до 100 мл получили раствор, оптические плотности которого при указанных выше длинах волн равнялись 2,40 и 0,65. Определить содержание солей в смеси.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия – это оптический метод анализа, основанный на измерении угла преломления светового луча на границе раздела двух различных оптических сред. Явление преломления – рефракция – обусловлено разной скоростью распространения света в различных средах. Преломление светового луча выражают с помощью относительного показателя преломления n , представляющего собой отношение синуса угла падения $\angle\alpha$ к синусу угла преломления $\angle\beta$:

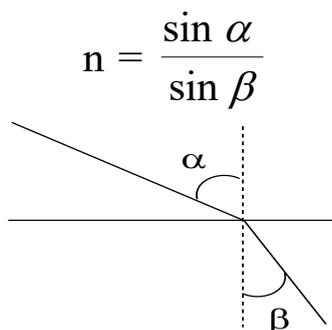


Рисунок 8 Характер преломления светового луча на границе раздела двух сред

Для измерения показателя преломления n служат рефрактометры.

Показатель преломления n - величина постоянная для данной длины волны и для каждого индивидуального соединения. Он зависит от природы вещества, его состава и строения, длины волны излучения (стандарт - натриевая желтая линия спектра, линия D, $\lambda_D = 589$ нм) и температуры (стандарт - 20°C : n_D^{20}), используемого растворителя и зависит также от концентрации вещества.

При повышении температуры значения n для большинства веществ уменьшаются, так как уменьшается их плотность, при понижении температуры - увеличиваются. Поэтому вводят поправку на температуру

$$n_D^{20} = n_o^t - (20 - t) \cdot 0,0002$$

где 0,0002 - эмпирический коэффициент, показывающий изменение показателя преломления n_D^{20} с изменением температуры на 1°C ;

n_o^t - показатель преломления при температуре $t^\circ\text{C}$.

Способы расчета концентраций в рефрактометрии

1. По *градуировочному* (калибровочному) *графику*. Для серии стандартных растворов известной концентрации измеряют показатель преломления n_D^{20} . Строят график зависимости n_D^{20} от концентрации $C_{ст}$. По

найденному значению n_x определяют величину искомой C_x (рис. 9).

2. По рефрактометрическим таблицам, в которых приведены значения показателя n для растворов различных концентраций.

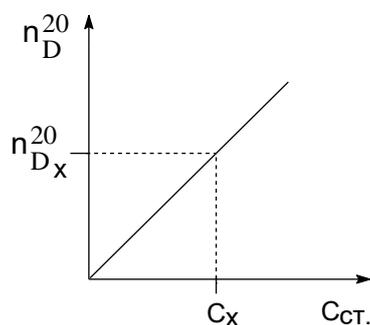


Рисунок 9 Калибровочный график в рефрактометрии

1. По рефрактометрическому фактору пересчета F . Аналитический фактор пересчета F - величина, показывающая прирост показателя преломления n_D^{20} при увеличении концентрации раствора на 1%.

$$n = n_o + C \cdot F \qquad F = \frac{n - n_o}{C} \qquad C_x = \frac{n_x - n_o}{F}$$

где n – показатель преломления раствора вещества заданной концентрации;
 n_o – показатель преломления растворителя или первоначального стандарта;
 n_x – показатель преломления раствора концентрации C_x .

Значение фактора F устанавливают экспериментально, измеряя показатели преломления серии стандартных растворов с известной концентрацией.

Рефрактометрический метод применяют в анализе растворов индивидуальных веществ и многокомпонентных систем, используя принцип аддитивности.

Недостатком метода является его низкая чувствительность и точность. Практическая рефрактометрия используется для определения сравнительно высоких концентраций веществ в растворах (> 1%). Использование больших концентраций приводит к значительным ошибкам.

Контрольные задания

1. Пользуясь табличными данными, определить мольную рефракцию глицерина и сравнить ее с рассчитанной по структурной формуле этого соединения.
2. Определить содержание изопропанола, если для построения калибровочного графика при определении содержания пропилового спирта в воде были получены следующие данные по шкале рефрактометра:

Содержание	0	5	10	20	30
------------	---	---	----	----	----

спирта, %					
Показания рефрактометра	7,5	9,8	12,3	23,9	43,2

Показания по шкале рефрактометра для исследуемого раствора 11,8 и 27,5 деления.

3. Вычислить показатель преломления вещества, если предельный угол отклонения, определенный рефрактометром, равен $62^{\circ} 53'$, а показатель преломления стекла призмы $N = 1,62105$.
4. Вычислить мольную рефракцию вещества, если показатель преломления его 1,7814, а плотность 1,5977.
5. Плотность жидкости 0,791, плотность ее паров по воздуху 2,000, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре с призмой, показатель преломления которой 1,6170, равен $60^{\circ} 55'$. Вычислить мольную рефракцию этого соединения.
6. Показатель преломления 15,75%-ного раствора изопропановой кислоты равен 1,3468. Определить нормальность раствора кислоты, показатель преломления которого равен 1,4526, принимая, что между ее концентрацией и показателем преломления в этом интервале концентраций существует линейная зависимость.
7. Показатель преломления раствора глюкозы до упаривания равен 1,7813, а после упаривания — 1,8425. Определить, какой объем воды испарился из 2 литров исходного раствора.

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Теоретические основы метода электронной спектроскопии
2. Электронные переходы в органических молекулах
3. Правило Вудворда-Физера
4. Правила отбора
5. Применение УФ-спектроскопии

Теоретические основы метода электронной спектроскопии

Электронная (УФ) спектроскопия – это абсорбционная спектроскопия и спектрофотометрия в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (*электронная спектроскопия*)

УФ-спектроскопию называют электронной спектроскопией, так как этим физическим методом изучают электронную структуру молекул и связь ее с типом первичной (химической) структуры, стереохимические особенности сопряженных систем; она является также важным аналитическим методом, широко используемым для определения концентраций, получения количественных характеристик кислотно-основных, таутомерных равновесий, кинетического контроля реакций, обнаружения и характеристики интермедиатов в темновых и фотохимических процессах, при изучении явлений сольватации и т.п.

Ультрафиолетовым (УФ) излучением, или ультрафиолетовым светом, называется электромагнитное излучение с длинами волн 10 – 400 нм. Видимым излучением, или видимым светом, называется электромагнитное излучение с длинами волн 400 – 750 нм, которое воспринимается человеческим глазом в виде цветовых ощущений. В диапазоне 80 – 750 нм располагается большинство полос поглощения органических соединений, обусловленных переходами между энергетическими уровнями валентных электронов в их молекулах.

В качестве меры поглощения используется оптическая плотность D , коэффициент экстинкции ε или его десятичный логарифм $\lg \varepsilon$. Данные электронных спектров поглощения обычно выражают в виде кривых поглощения в координатах: величина поглощения – длина волны света. Спектр характеризуется положением максимума полосы поглощения, интенсивностью поглощения, формой линии поглощения. Если вещество окрашено, то в его спектре наблюдаются полосы поглощения в видимой области.

Полоса поглощения – область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами. Электронный переход – переход электрона с одной молекулярной орбитали на другую.

Тонкая колебательная структура (тонкая структура) – сложный контур полосы поглощения, возникающий за счет перехода на разные колебательные уровни одного и того же электронного состояния.

Изобестическая точка – длина волны, при которой два соединения, способные превращаться друг в друга, имеют одинаковый коэффициент экстинкции.

Хромофор – структурная группа в органическом соединении, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре. Обычно это группы, для которых характерны $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы: $C=C$, $C \equiv C$, $C=O$, и $N=N$, $N=O$, NO_2 , ароматические системы и т.д

Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении, присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Обычно это группы: $-Alk$, $-NR_2$, $-OR$, $-Hlg$.

Энергия электромагнитного излучения с длинами волн 800 – 200 нм приблизительно равна 150 – 600 кДж, соответственно, что сопоставимо с энергией химических связей. Поглощение УФ и видимого света сопровождается возбуждением электронов (электронными переходами). При поглощении УФ и видимого света изменяется как электронная, так и колебательная и вращательная энергии молекулы, поэтому такой переход следует называть электронно-колебательно-вращательным или ровибронным. Каждый электронный переход характеризуется энергией и вероятностью перехода. Последняя определяет интенсивность поглощения.

Если вещество бесцветное, то оно поглощает излучение в УФ области спектра, если же окрашено – в видимой части спектра. Электронные спектры обычно состоят из двух-трех широких полос в виде непрерывной кривой; уширенный характер полос обусловлен тем, что каждый электронный уровень сопровождается многочисленными колебательными и вращательными подуровнями, которые тоже «возмущаются» в процессе электронных переходов. Иногда, особенно при регистрации спектров в газовой фазе, тонкая колебательная структура проявляется отчетливо, как это проявляется в спектре бензола.

Электронные переходы в органических молекулах

Электронная спектроскопия изучает электронные переходы между валентными молекулярными орбиталями.

При поглощении УФ и видимого света осуществляется переход молекулы из основного в возбужденное состояние с переходом валентного электрона с занятой на свободную МО. Особенно важны так называемые граничные молекулярные орбитали - ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь) - и ближайшие к ним по энергии, которые главным образом и затрагиваются в процессах электронных переходов, происходящих под действием ультрафиолетового и видимого света.

Энергия электронных переходов составляет 120-1198 кДж/моль (1.77-6.2 эВ), что соответствует $\lambda=100-800$ нм или $\lambda=16000-50000$ см⁻¹.

Большой экспериментальный материал показывает, что появление поглощения в области 200-800 нм связано с наличием в органических молекулах сопряженных кратных связей или (и) гетероатомов с

неподеленными парами электронов по соседству с ненасыщенными 6 фрагментами (хромофоры). Каждому типу хромофоров (диены, еноны, производные бензола, гетероароматические соединения и т.д.) присущи свои спектральные характеристики. Например, бензол имеет полосы поглощения при 255, 204 и 184 нм, увеличивающиеся по интенсивности при переходе к более коротким волнам.

В основу используемой в настоящее время классификации электронных переходов (М. Каша, 1968 г.) положен тип принимающих участие в переходе орбиталей. Переходы обозначают при помощи орбиталей исходного и конечного состояний электронов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$.

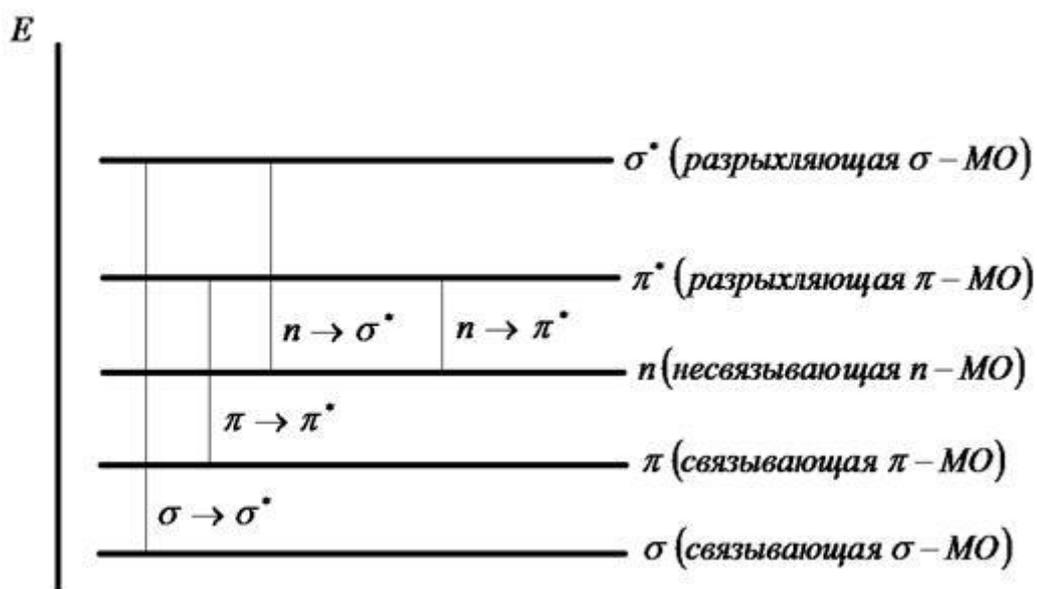


Рисунок 10. Электронные переходы

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ имеют наибольшую энергию и характерны для всех классов органических соединений. В органических соединениях, не содержащих n и π -электронов, единственными возможными переходами являются $\sigma \rightarrow \sigma^*$, которым соответствует поглощение коротких длин волн. Например, метан и этан имеют сплошной спектр поглощения с максимумами при 93 и 85 нм соответственно. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы находятся в области вакуумного УФ. Они обладают средней интенсивностью. Измерения в этой области требуют применения вакуумных спектрометров, потому что в этом диапазоне имеет также полосы поглощения воздух; большинство же стандартных спектрометров измеряют поглощение в области 200-800 нм, где проявляются главным образом $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы.

Электронные переходы $n \rightarrow \sigma^*$ имеют меньшую энергию, чем $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы. Большинство $n \rightarrow \sigma^*$ переходов попадают в дальнюю УФ область. Длины волн максимумов полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов находятся в диапазоне 150–250 нм с интенсивностью поглощения, характеризующейся величиной $\lg \epsilon \sim 2 - 4$. Как правило, полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов довольно широкие и размытые. Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ характерны для органических молекул,

содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой, например, спиртов, тиолов, галогеналканов, простых эфиров, аминов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров и т.д.

Электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ можно наблюдать в спектрах всех ненасыщенных органических соединений: алкенов, алкинов, диенов, аренов, альдегидов, кетонов, фенолов, азо- и нитропроизводных, и т.д. Переходы данного типа обладают высокой интенсивностью ($\lg \epsilon \sim 3 - 4$). В несопряжённых системах переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ близки по энергии с $n \rightarrow \sigma^*$ переходами, поэтому они также, в основном, регистрируются в вакуумной УФ области. Существенно большее значение для электронной спектроскопии имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ электронные переходы в молекулах с сопряжёнными кратными связями, которые могут попадать даже в видимую и ближнюю инфракрасную области. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряжённых системах иногда имеют тонкую колебательную структуру (неполярный растворитель или газовая фаза). Следует отметить, что в сопряженных системах полосы поглощения обладают гораздо большей интенсивностью (К-полосы, $\lg \epsilon > 4$), чем в несопряженных, причем коэффициент экстинкции возрастает с увеличением цепи сопряжения. К типичным хромофорам, для которых характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, относятся ароматические системы. Для них наблюдается три полосы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам: две высокой интенсивности и одна (самая длинноволновая) средней. Например, в спектре бензола наблюдаются полосы с $\lambda_{\text{макс.}}$: 180 нм (Е-полоса; ϵ 60000 л/моль•см), 204 нм (ϵ 7400 л/моль•см) (К-полоса; тонкая структура) и 254 нм (ϵ 204 л/моль•см) (В-полоса; тонкая структура).

Электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$ наблюдаются в спектрах соединений, в структуре которых несущий неподелённую электронную пару гетероатом соединён кратной π -связью (обычно двойной) с соседним атомом. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ имеют наименьшую энергию из всех видов электронных переходов. Они являются малоинтенсивными ($\lg \epsilon < 2$).

Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов обычно находятся в области, не закрытой полосами остальных переходов ($\lambda_{\text{макс.}} > 250$ нм, это самые длинноволновые переходы), что позволяет их наблюдать, несмотря на малую интенсивность. Как правило, $n \rightarrow \pi^*$ полосы не имеют тонкой колебательной структуры.

Ауксохромы с неподеленной электронной парой вызывают гипсохромный сдвиг полос $n \rightarrow \pi^*$ поглощения; алкильные заместители – батохромный. Распознать полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода можно по гипсохромному сдвигу при смене неполярного растворителя на полярный или по исчезновению полосы поглощения при регистрации спектра в кислой среде, в которой происходит протонирование несвязывающей электронной пары гетероатома.

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ типа, наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряжённых системах, составляют наибольшую часть всех практически значимых переходов в электронной спектроскопии.

Сопряжение ненасыщенных хромофоров приводит к батохромному смещению соответствующих полос поглощения. Так, $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в молекуле этилена регистрируется при λ_1 162 нм, а для бутадиена-1,3 соответствующая полоса поглощения расположена при λ_2 218 нм. Это связано с изменением энергий молекулярных орбиталей (МО) при образовании сопряжённой бутадиеновой системы из двух этиленовых фрагментов.

Сопряжение хромофоров C=C и C=O в еноновую систему C=C–C=O также приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода группы C=O. В исходном кетоне $n \rightarrow \pi^*$ переход происходит между МО n и π^* , а в еноне между МО n (энергия которой существенно не меняется) и π_1^* (энергия которой ниже, чем энергия МО π^*). В результате $E_2 < E_1$, а $\lambda_2 > \lambda_1$.

Классические донорные заместители (OR, NR₂ и т.п.) смещают максимумы поглощения в сторону длинных волн, что может быть объяснено повышением уровней занятых МО за счет p, π -сопряжения свободной электронной пары гетероатома с π -электронной системой (при малом изменении энергии нижних свободных МО).

Классификации электронных переходов часто помогает регистрация спектров вещества в растворителях разной полярности – с увеличением полярности растворителя, характеризуемой функцией Кирквуда полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов смещаются батохромно из-за большей стабилизации более полярных возбужденных состояний в сравнении с основными; полярные же протондонорные растворители вызывают синий сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ переходов из-за большей стабилизации основного состояния за счет образования комплексов с водородными связями.

Правило Вудворда-Физера

Положение максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов некоторых хромофоров можно рассчитать с помощью эмпирических правил Вудворда-Физера, представляющих собой аддитивную схему, в которой каждому структурному фрагменту приписан соответствующий инкремент λ_i . Расчёт максимума полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ проводится путём прибавления инкрементов λ_i к значению λ_0 , отвечающему базовому хромофору.

Правила отбора

Активно проявляют себя в электронных спектрах, т.е. дают полосы поглощения, лишь те электронные переходы, которые удовлетворяют определенным правилам.

1. Правило отбора по симметрии: разрешены лишь те электронные переходы, в ходе которых меняется матричный элемент чисто электронного перехода, что в свою очередь зависит от симметрии участвующих в переходе МО (молекулярная орбиталь) и составляющих оператора дипольного момента.

2. Правило отбора по локальной симметрии (приближенные, упрощенные оценки): разрешены переходы между орбиталями такой

симметрии, которые могут перекрываться в пространстве (например, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы с параллельными или близкими к этому осями электронных облаков занятых и вакантных МО); если орбитали ортогональны, то переходы между ними запрещены (например, $n \rightarrow \pi^*$ в соединениях с группами C=O, C=S, C=N, NO).

3. Правило отбора по спину: запрещены переходы с изменением спина электрона. Так как основное состояние (S_0) большинства органических молекул является синглетным (все электроны спарены), то разрешенными являются ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ и т.п.) переходы, а синглеттриплетные ($S_0 \rightarrow T_1$) запрещены.

4. Правило отбора по числу возбужденных электронов: запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона.

Применение УФ-спектроскопии

1. Идентификация органических соединений, содержащих хромофорные группировки - доказательство наличия в исследуемом веществе группировок-хромофоров – сопряженной диеновой, полиеновой и ароматической систем, а также карбонильной группы и нитрогруппы или их отсутствия; в простейших случаях, возможность определения типа хромофора, длины цепи сопряжения, числа алкильных групп при хромофоре. При сравнении спектра неизвестного соединения с известным идентичность спектров указывает на идентичность структур хромофоров.

2. Исследование деталей строения, используя величины коэффициента молярной экстинкции и длины волны в максимуме полосы поглощения. Полосы поглощения низкой интенсивности ($\lg \epsilon \leq 2$) относятся к группам, имеющим $n \rightarrow \pi^*$ -переходы (C=O, C=S, C=N, N=N, NO₂, NO). Полосы поглощения в области 250–300 нм с $\lg \epsilon = 2-3$ могут быть связаны с соединениями ароматического ряда, типа производных бензола, и в большинстве своем имеют колебательную структуру. Интенсивные полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} > 224$ нм и $\lg \epsilon \geq 4$ характеризуют соединения с сопряженными связями. Относительное расположение хромофорных групп у кратных связей влияет на спектры поглощения, что позволяет различить цис- и транс-изомеры. Длинноволновая полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода транс-изомера смещена bathochromно и имеет большую интенсивность по сравнению с цис-изомером.

3. Количественный анализ, включая контроль за ходом реакций и определение примесей в образце органического вещества, исследования процессов комплексообразования (определение состава комплексных соединений, константы устойчивости комплексных соединений). Обязательное условие для проведения количественного определения вещества спектрофотометрическим методом: в интервале возможных концентраций поглощение должно подчиняться основному закону светопоглощения. Определение концентрации вещества в анализируемом растворе проводят:

1) по молярному или удельному коэффициентам поглощения;

2) по калибровочному графику.

Контрольные задания

- Спектрам поглощения в ультрафиолетовой области спектра соответствуют:
 - электронные переходы из основного в возбужденное состояние;
 - колебательные переходы из основного в возбужденное состояние;
 - электронные переходы из возбужденного в основное состояние;
 - вращательные переходы из основного в возбужденное состояние.
- Электронные спектры возникают при взаимодействии вещества:
 - с гамма-излучением;
 - с видимым светом;
 - с радиоволнами;
 - с ИК-излучением;
 - с УФ-излучением.
- Какова мультиплетность электронного состояния молекулы, при котором спины двух электронов параллельны:
 - 1/2;
 - 1;
 - 2;
 - 3.
- Какая из кривых поглощения, приведенных на рис. 2, принадлежит *m*-толуидину и бензиламину?

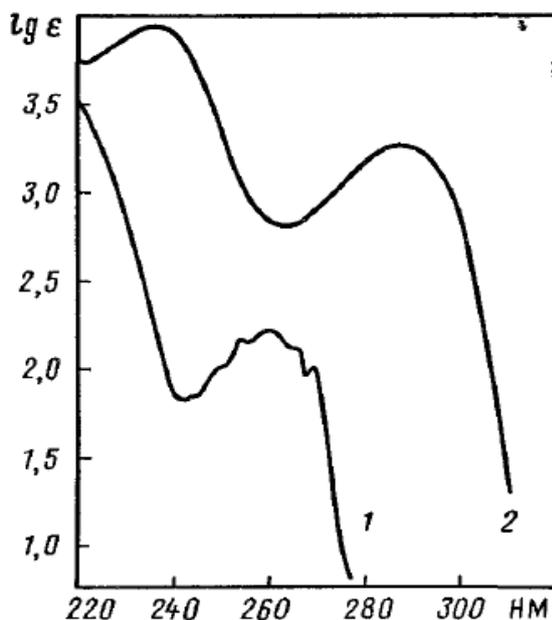


Рис. 2

- На рис. 3 приведены спектры поглощения пропенилбензола ($C_6H_5CH=CHCH_3$), аллилбензола ($C_6H_5CH_2CH=CH_2$) и 1-фенилпентадиена-1,3 ($C_6H_5CH=CH-CH=CHCH_3$). Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения?

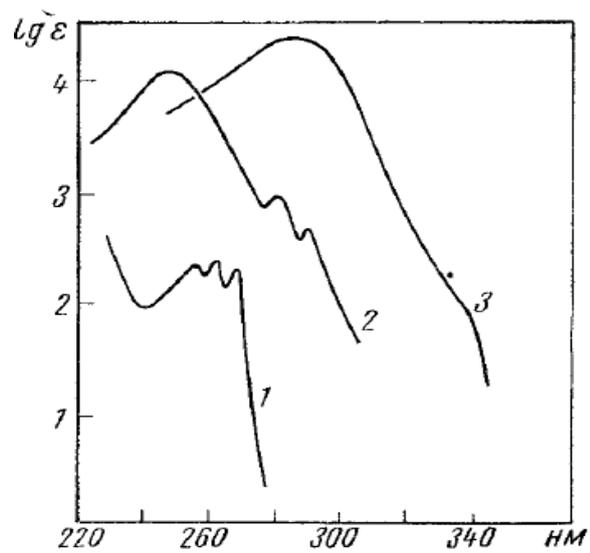


Рис. 3

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Теоретические основы метода ИК-спектроскопии
2. Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул
3. Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам
4. ИК спектры отдельных классов органических соединений

Теоретические основы метода ИК-спектроскопии

Из различных видов оптической спектроскопии инфракрасная спектроскопия используется в настоящее время химиками-органиками наиболее часто благодаря ее универсальности, возможности прямого и независимого определения ряда важных функциональных групп и структурных фрагментов в небольших количествах исследуемого вещества при любом его агрегатном состоянии и без сколько-нибудь существенного ограничения физико-химических свойств.

Инфракрасные спектры для структурного анализа обычно снимают в интервале частот между 4000 и 700 см^{-1} (длины волн от $2,5$ до 15 мкм = микрон), но длинноволновый конец спектра может быть в случае необходимости продлён до 200 см^{-1} (50 мкм) на приборах, укомплектованных призмами, например, из бромида калия. Оси спектрограммы: частота ν (длина волны λ) – интенсивность в процентах пропускания (поглощения) (рис. 11).

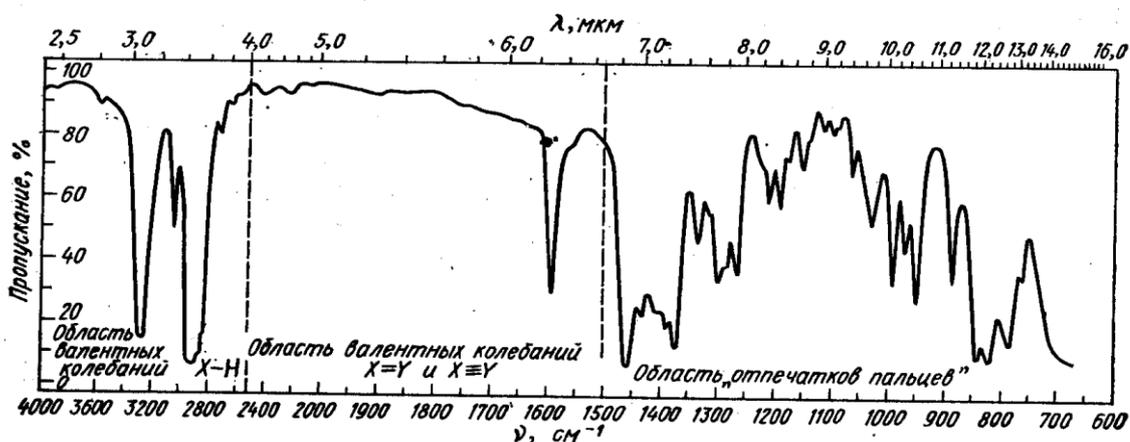


Рисунок 11. Инфракрасный спектр органического вещества, записанный на двухлучевом ИК спектрофотометре

Поглощение веществом инфракрасного излучения вызывает переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния. При этом изменяются также и вращательные уровни энергии, и ИК спектры являются *колебательно-вращательными*. Колебания в спектрах описываются методами классической механики (параметры: силовые постоянные,

приведённые массы – в данном курсе прикладной спектроскопии не рассматриваются). Полосы в ИК спектрах обусловлены нормальными (фундаментальными) колебаниями атомов и связей (основные полосы или частоты), а также кратными основным колебаниям – т.н. *обертонами* и колебаниями, вызванными разностью или суммой частот нормальных колебаний.

Теория колебаний молекул позволяет, исходя из заданной структуры и силовых постоянных, рассчитать инфракрасный спектр, но обратная задача – расчёт структуры по данному колебательному спектру – в общем виде не решается. Для заключений о составе и строении вещества по его инфракрасному спектру приходится использовать эмпирические и полуэмпирические закономерности и в первую очередь характеричность нормальных колебаний. У ряда соединений со сходными элементами структуры (определёнными типами связей, функциональными группами, фрагментами скелета) частоты некоторых нормальных колебаний близки. Соответствующие таким нормальным колебаниям полосы поглощения в спектрах называются **характеристическими** полосами, а частоты их максимумов поглощения — характеристическими частотами. То есть, характеристические или групповые колебания – это колебания групп (например, с атомами водорода или кратными связями) в узком интервале частот, проявляющиеся в спектрах всех соединений содержащих эти функциональные группы. Поскольку в колебаниях принимает участие большое количество атомов, то все колебания являются сложными, составными или накладывающимися. Характеристические полосы в спектрах обусловлены, в основном, валентными или деформационными колебаниями групп атомов или фрагментов молекулы.

Валентные колебания $\nu_{\text{вал.}}$ – это колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей, а **деформационные** $\nu_{\text{деф.}}$ – при которых изменяются углы между связями.

Присутствие характеристических полос в инфракрасном спектре обусловлено, таким образом, определёнными особенностями структуры молекул поглощающего свет вещества. Структурный анализ по инфракрасным спектрам сводится в настоящее время к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к соответствующим структурным элементам с учётом численных значений частот максимумов поглощения, контура (формы) и интенсивности полос.

Наиболее важные и надёжно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 2,5 до 7 мкм (ν от 4000 до 1500 см^{-1}) (рис. 11). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа. Длинноволновая часть инфракрасного спектра с $\lambda > 7$ мкм ($\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. Поэтому длинноволновая часть ИК-спектра

исключительно важна для идентификации (отождествления) органических соединений, а участок спектра с $\lambda > 7$ мкм получил в связи с этим название "области отпечатков пальцев" (контур спектра в этой области столь же индивидуален для каждого вещества, как индивидуален кожный узор на кончиках пальцев каждого человека). "Область отпечатков пальцев" используется в структурном анализе для подтверждения отнесения характеристических высокочастотных полос и для обнаружения некоторых группировок большой массы (из тяжёлых атомов или большого числа лёгких атомов). Однако отнесение частот в этой части спектра осложнено возможностью наложения нехарактеристических полос, менее надёжно и требует обязательного привлечения дополнительной информации о природе исследуемого вещества.

Для успешного структурного анализа по ИК спектрам необходимо получение высококачественной спектрограммы, точно передающей положение и контур полос поглощения и свободной от искажений, вызванных неправильным выбором условий съёмки и плохим состоянием аппаратуры.

Инфракрасные спектры можно записать для газообразных, жидких и твёрдых соединений. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы. Жидкие соединения наносят в виде плёнки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например, KBr, NaCl, CsI, KCl). Из твёрдых веществ готовят суспензию в вазелиновом масле, которую помещают между солевыми пластинками. Нужно иметь в виду, что вазелиновое масло сильно поглощает при $3000-2800\text{ см}^{-1}$, 1460 см^{-1} и 1380 см^{-1} . Поэтому для исследования поглощения веществ в этой области вместо вазелинового масла используют пергаллоидные углеводороды. Можно получить спектры твёрдых веществ, запрессовывая их с бромистым калием и снимая спектр полученной пластинки. Однако иногда вещество взаимодействует с бромистым калием, что приводит к искажению спектра.

Инфракрасные спектры могут быть измерены также и для растворов. Поскольку не имеется растворителей, прозрачных по всей области спектра, то обычно измерения ИК спектров растворов делаются только для узких областей. Наиболее часто употребляемые растворители: тетрахлорметан, хлороформ, дихлорэтан, ацетонитрил.

Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул

Физической причиной характеристичности полос в ИК спектрах является слабое механическое (колебательное) взаимодействие данной группировки атомов с основным скелетом органической молекулы, образованным цепочками углеродных атомов, связанных простыми ковалентными связями. Это взаимодействие реализуется для группировок, собственные частоты колебаний которых существенно отличаются от частот колебаний парафиновых цепей. Причинами отличия могут быть либо резко выраженные различия приведённых масс, либо различия силовых

постоянных. Первый из этих факторов является решающим для **водородсодержащих группировок**, приведённая масса которых всегда меньше единицы и сильно отличается от приведенных масс фрагментов углеродного скелета (6 а.е.м. и более). Из-за крайне низких значений приведённых масс частоты валентных колебаний водородсодержащих групп оказываются максимальными, соответствующие им полосы поглощения располагаются в коротковолновом конце области основных частот колебаний молекул (длины волн от 2,5 до 5 мкм, частоты 4000-2000 см^{-1}). Эти полосы всегда характеристичны, легко опознаются и весьма важны для структурного анализа.

В наиболее высокочастотной области располагаются колебания групп Х-Н. Среди них наибольшие частоты характерны для полос валентных колебаний свободных (не участвующих в образовании водородных связей) гидроксильных групп, находящихся на краю рассматриваемой области спектра при ν 3590-3650 см^{-1} . Образование ассоциатов за счёт водородной связи О-Н \cdots О отчётливо прослеживается в ИК спектре благодаря снижению частот валентного колебания группы О-Н и появлению второй характерной очень широкой полосы, соответствующей сосуществующим в равновесии многочисленным различным по составу и структуре ассоциатам (рис. 12). Положение полос ассоциированных гидроксильных групп зависит от прочности водородных связей, и у особо прочных ассоциатов (хелатных структур и карбоновых кислот) частота ν_{OH} может снизиться до 2500 см^{-1} .

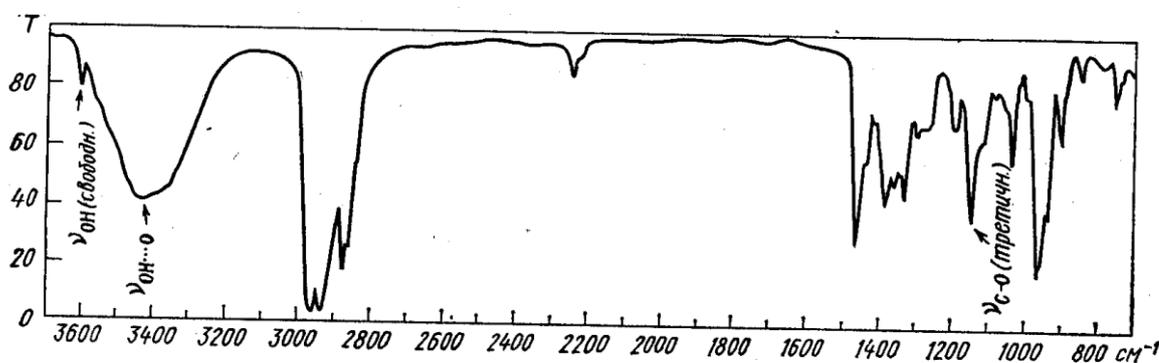


Рисунок 12. Характеристические полосы валентных колебаний атомов водорода свободных и ассоциированных гидроксильных групп

Валентные колебания водорода аминогрупп имеют несколько более низкие значения характеристических частот (3300-3500 см^{-1}), причем сдвиг в низкочастотную область за счёт образования более слабых водородных связей меньше – до 3100 см^{-1} . Первичные аминогруппы NH_2 в отличие от вторичных NH дают два максимума поглощения, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям (рис. 13).

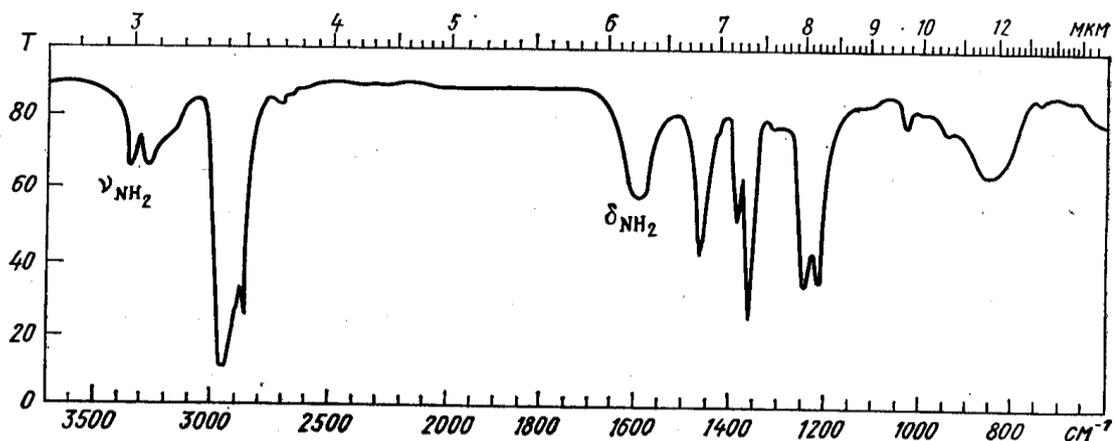


Рисунок 13. Полосы валентных и деформационных колебаний водорода аминогрупп

Наблюдаемые в спектрах подавляющего большинства органических веществ интенсивные полосы поглощения в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям атомов водорода групп CH_3 , CH_2 и CH парафиновых цепей (см., например, рис. 11 и другие спектры). Водородные атомы, связанные с атомом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, имеют более высокие частоты валентных колебаний – $3000-3100\text{ см}^{-1}$ (рис. 14). Здесь можно различить полосы группировок $=\text{CH}_2$ ($3075-3095\text{ см}^{-1}$) и $=\text{CH}$ ($3010-3040\text{ см}^{-1}$). Соединения, содержащие винильную группу $\text{CH}=\text{CH}_2$, имеют в спектре обе эти полосы. На этом же участке находятся полосы валентных колебаний водородных атомов ароматических колец. Частоты валентных колебаний ацетиленовых атомов водорода $\equiv\text{CH}$ значительно больше (около 3300 см^{-1}).

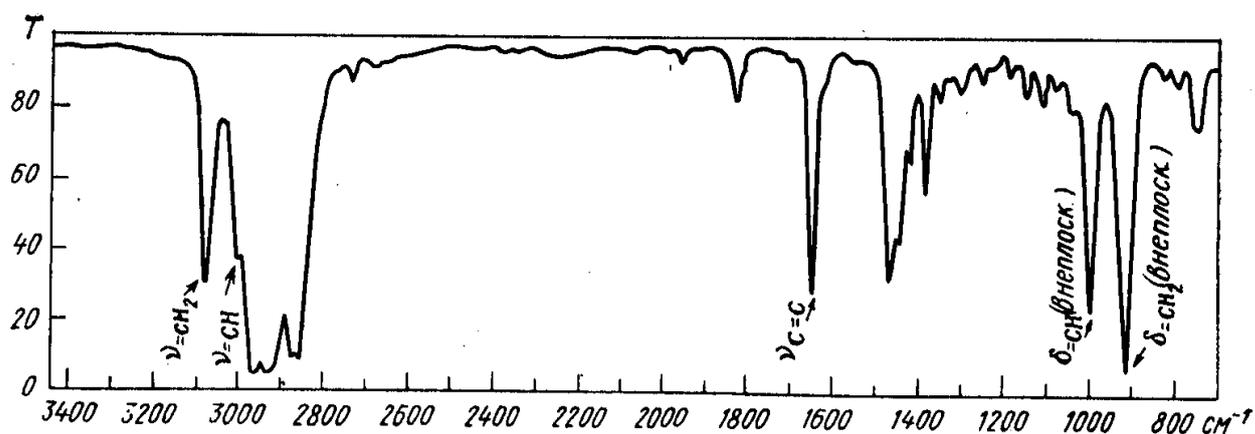


Рисунок 14. Проявление двойных углерод-углеродных связей в ИК спектре

Частоты деформационных колебаний гораздо меньше, чем частоты валентных колебаний тех же групп, так что почти все полосы

деформационных колебаний располагаются в области "отпечатков пальцев". Исключение составляют полосы первичных аминогрупп ($1590-1650\text{ см}^{-1}$) и групп NH во вторичных амидах ($1510-1570\text{ см}^{-1}$). Из деформационных колебаний других водородсодержащих группировок наибольшее значение для структурного анализа имеют антисимметричное и симметричное деформационные колебания метальных групп ($1430-1470$ и $1370-1380\text{ см}^{-1}$), ножничное колебание метиленовой группы ($1445-1485\text{ см}^{-1}$) и особенно плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания водорода у двойных связей и ароматических колец (см. справочные таблицы).

Другая разновидность характеристических частот, весьма важных для определения строения органических молекул, это частоты валентных колебаний двойных и тройных связей. В группировках $X = Y$ и $X \equiv Y$, где X и Y – атомы C, O и N, приведённые массы близки, но силовые постоянные существенно различаются в зависимости от числа связевых электронов ("кратности" связей) и обнаруживают ясно выраженную зависимость от эффектов сопряжения, приводящих к уменьшению численных значений характеристических частот сопряжённых кратных связей по сравнению с изолированными. Интенсивность соответствующих полос в ИК спектрах зависит от полярности связей. Для полярных группировок атомов разной электроотрицательности ($C=O$, $N=O$, $S=O$ и т.д.) характерна очень высокая интенсивность полос валентных колебаний, которые по этому признаку легко обнаруживаются в спектрах. Но двойные и тройные связи между одинаковыми атомами ($C=C$, $C \equiv C$, $N \equiv N$) имеют обычно средние или слабые полосы валентных колебаний, а в симметричных структурах такие колебания вообще не активны в ИК спектрах.

Почти все характеристические полосы поглощения двойных связей размещаются в очень важном для структурного анализа центральном участке ИК спектра (от 1500 до 2000 см^{-1}).

В интервале частот $1640-1670\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний связей $C=C$, но невысокая интенсивность (или даже отсутствие) этих полос у некоторых непредельных соединений вынуждает использовать косвенные критерии наличия двойных углеродных связей – полосы валентных и деформационных колебаний групп $=CH$ и $=CH_2$ (рис. 14). Сопряжение связей $C=C$ приводит к снижению частот на $30-40\text{ см}^{-1}$ и резкому повышению интенсивности поглощения. Пониженные частоты имеют и валентные колебания "полуторных" связей ароматических колец, которые приводят к появлению трёх (иногда двух) полос переменной интенсивности в длинноволновом конце рассматриваемого участка спектра – при 1500 , 1580 и 1600 см^{-1} . Коротковолновый конец этого участка ($1650-2000\text{ см}^{-1}$) часто используется для определения числа и положения заместителей в бензольных кольцах. Здесь находятся слабые полосы обертонов (или составных частот), контур которых существенно различен для каждого из типов замещения. При съёмке этого участка на повышенных толщинах слоев можно установить число и характер расположения заместителей простым визуальным сопоставлением контура спектрограммы с типичными спектрами.

Кроме полос валентных колебаний связей C=C на центральном участке ИК спектра встречаются очень сильные полосы карбонильных групп многочисленных классов органических соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, их ангидридов и других производных). Типичные для валентных колебаний C=O частоты 1700-1750 см⁻¹ у амидов, а также α , β -непредельных и ароматических карбонильных соединений снижаются до 1630-1660 см⁻¹, а у α -галогензамещённых сложных эфиров, лактонов, виниловых эфиров и ангидридов – наоборот, увеличиваются до 1780-1820 и даже до 1870 см⁻¹.

Азотистые аналоги карбонильной группы – группы C=N и N=O азометинов и нитрозосоединений – характеризуются более низкими частотами валентных колебаний (1630-1690 и 1500-1680 см⁻¹, соответственно). В сравнительно длинноволновой части спектра (1430-1500 см⁻¹) находятся интенсивные полосы валентных колебаний трёхатомных функциональных групп XO₂ нитросоединений и сульфонов, содержащих связи пониженной ("полуторной") кратности.

Тройные связи C≡C и C≡N ацетиленовых соединений и нитрилов имеют максимальные значения силовых постоянных. Их характеристические частоты – от 2100 до 2260 см⁻¹, причём более низкие величины (2100-2140 см⁻¹) типичны для концевой ацетиленовой связи.

Приведенные сведения о характеристических частотах составляют минимум, необходимый для определения строения с помощью ИК спектров. Более детальная сводка характеристических частот дается в справочной таблице. При исследовательской работе следует пользоваться специальными монографиями Беллами, указанными в списке рекомендуемой литературы.

Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам

В тех случаях, когда нет определённых сведений о присутствии в исследуемом веществе каких-либо функциональных групп и брутто-формула неизвестна, интерпретацию ИК спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ($\lambda < 7$ мкм или $\nu > 1500$ см⁻¹), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения, а нехарактеристические колебания скелета проявляются лишь в виде слабых обертонов и составных частот. В качестве весьма полезного репера (опорного знака) для первоначальной ориентировки следует использовать имеющуюся в спектрах подавляющего большинства органических веществ на участке от 2800 до 3000 см⁻¹ группу интенсивных полос валентных колебаний C-H алкильных радикалов (см. рис. 11 и спектры задач). Сопоставление частот этих полос позволяет установить наличие CH₃- и CH₂-групп, но более детальной информации об их числе и расположении визуальное изучение этого участка спектра не даёт. Отсутствие полос на указанном участке – сравнительно редкий случай, свидетельствующий об отсутствии в молекуле водорода, связанного с углеродом в состоянии sp³-гибридизации (некоторые ароматические, полиеновые соединения и полигалогенпроизводные).

Далее следует рассмотреть участок 3000-3100 см⁻¹, непосредственно примыкающий к реперной группе полос слева. Здесь могут быть полосы

валентных колебаний атомов водорода, связанных с углеродными атомами в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. находящегося во фрагментах $=CH_2$ и $=CH$, у ароматических и гетероароматических, а также у циклопропановых колец. Если подобные структурные фрагменты составляют небольшую часть скелета, полосы в диапазоне частот $3000-3100\text{ см}^{-1}$ слабы или образуют лишь плечо на коротковолновой стороне соседней интенсивной полосы валентных колебаний $C_{sp^3} - H$. Соотношение интенсивности полос в соседних участках $3000-3100\text{ см}^{-1}$, с одной стороны, и $3000-2800\text{ см}^{-1}$ с другой, может служить приближённым критерием отношения числа "олефиновых" и "ароматических" водородных атомов к числу "парафиновых" атомов водорода.

В крайнем высокочастотном участке области основных колебаний молекул ($\nu\ 3100-3700\text{ см}^{-1}$) могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода $C_{sp} - H$ (3300 см^{-1}), гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос группировок OH и NH зависят от участия их в образовании водородных связей. Возникновение прочных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и очень значительному увеличению ширины полос, образующих иногда широкие зоны поглощения сложного контура с несколькими плечами и плоскими максимумами. Эти широкие полосы в спектрах хелатных соединений и карбоновых кислот могут наложиться на группу полос алкильных радикалов и даже оказаться правее неё. Тем не менее благодаря характерному размытому контуру полос $O-H \cdots O$ наложение полос не препятствует расшифровке спектра. Слабые широкие полосы поглощения, наблюдаемые иногда в коротковолновой части ИК спектра веществ, не содержащих гидроксильных групп, объясняются примесью влаги.

Далее следует обратиться к более длинноволновой части спектра валентных колебаний водородсодержащих групп, непосредственно примыкающей к участку полос алкильных радикалов справа ($2800-2500\text{ см}^{-1}$). Здесь могут встретиться полосы валентных колебаний метокси-группы $OSCH_3$, метильной и диметиламиногрупп, альдегидного водорода $-C(=O)H$ (около 2700 см^{-1}) и меркаптанов (ν_{SH} около 2500 см^{-1}). Последние полосы обычно слабые, но заселенность диапазона $2800-2300\text{ см}^{-1}$ невелика, и они легко обнаруживаются. Надо также помнить, что в этот участок могут сместиться полосы сильно ассоциированных гидроксильных групп, опознаваемые по характерному контуру.

Следующий участок ($2500-2000\text{ см}^{-1}$) имеет большое значение для решения вопроса о присутствии в исследуемом веществе тройных связей $C\equiv C$ и $C\equiv N$. Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность, а в симметричных ацетиленах и нитрилах гидрокси- и алкоксикислот очень слабы. Наличие здесь двух максимумов не обязательно свидетельствует о присутствии двух типов связей, так как довольно часто наблюдается расщепление полос. Кроме ацетиленов и нитрилов в этой области имеют сильное поглощение цианиды, цианаты, тиоцианаты, а также

кремнийорганические соединения (валентные колебания Si-H).

Большинство весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов, обнаруживаемых инфракрасной спектроскопией, имеют полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей $1500-2000\text{ см}^{-1}$. Кроме олефиновых, циклоолефиновых и ароматических соединений здесь поглощают карбонильные соединения и их азотистые аналоги (амины, гидразоны, оксимы), карбоновые кислоты и все их производные (эфиры, амиды, гидразиды, ангидриды, галогенангидриды, циклические производные – лактоны, лактамы и т.д.), гетероциклы, включающие связи C=C, C=N или N=N. Здесь же располагаются сильные полосы антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп и полосы нитрогрупп C-нитрозосоединений и нитрозаминов.

Характеристические полосы в длинноволновой части спектра (области "отпечатков пальцев" $\lambda > 7\text{ мкм}$) при отсутствии дополнительной информации обычно не могут служить убедительным доказательством наличия соответствующих группировок. В этой сложной области спектра, как правило, много полос скелетных колебаний с широкими диапазонами частот, накладывающихся на характеристические полосы галогенов, трёхатомных групп CH_2 , NO_2 , SO_2 , деформационных колебаний атомов водорода при двойных связях и кольцах ароматических и гетероароматических соединений. В таких условиях полезным дополнительным критерием при отнесении полос может быть высокая интенсивность некоторых характеристических полос (валентных колебаний NO_2 , SO_2 , S=O, C-O, N-O), но почти всегда необходимы дополнительные сведения о происхождении, составе и структуре исследуемого вещества. Обнаружение полосы в данном диапазоне частот само по себе ещё не может служить достаточным основанием для её однозначного отнесения. Предполагаемое отнесение спектральной полосы должно быть подтверждено наличием в спектре других характеристических полос данного структурного фрагмента. Так, например, наличие максимумов поглощения на участке $1500-1600\text{ см}^{-1}$ ещё не доказывает, что исследуемое вещество относится к ароматическим соединениям. Этот вывод можно сделать только при одновременном присутствии в спектре полос, которые могут быть приписаны валентным и деформационным колебаниям водородных атомов бензольных колец, а также характерного для каждого типа замещения слабого поглощения на участке $1650-2000\text{ см}^{-1}$. Совокупность всех этих признаков не только подтверждает с несомненностью наличие ароматической структуры, но позволяет также сделать заключение о числе и расположении заместителей. Другой пример – появление у некоторых ацетиленовых соединений в диапазоне $1600-1700\text{ см}^{-1}$ (характерном для валентных колебаний двойных связей) полос составных частот деформационных колебаний фрагмента C-C \equiv C и скелетных колебаний.

Отсутствие в спектре какой-либо характеристической полосы доказывает отсутствие соответствующей группировки только при условии, что данная полоса всегда имеет высокую интенсивность. Заключение об

отсутствии групп, имеющих в ИК спектре переменное или слабое поглощение ($C=C$, $S-S$, $C=C$, $C\equiv N$), надо делать с осторожностью и лишь после второй съёмки нужного участка с увеличенной толщиной слоя вещества. Весьма желательной в таких случаях является съёмка спектров комбинационного рассеяния, так как неактивные в ИК спектрах колебания обычно активны в спектрах КР.

Области основных характеристических полос в спектрах представлены на рисунке 15.

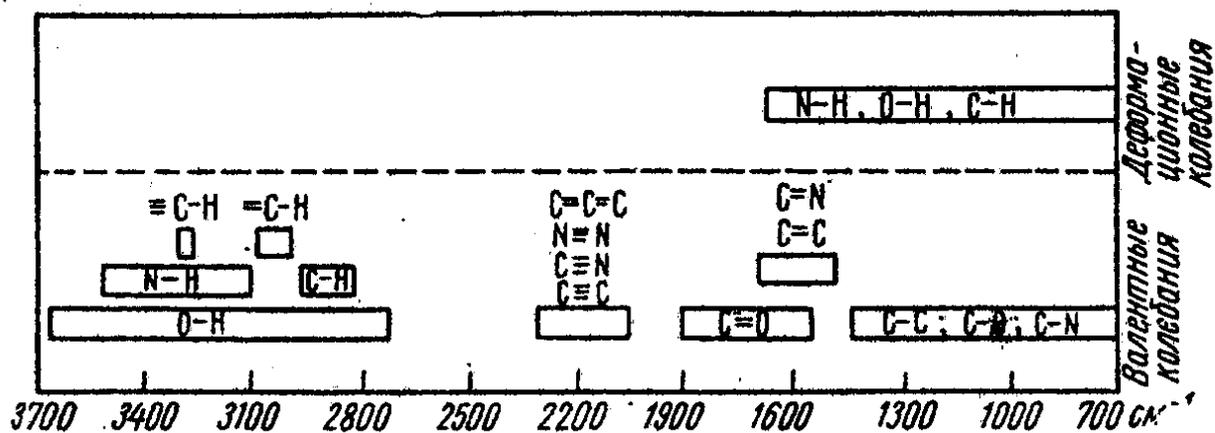


Рисунок 15. Области некоторых характеристических полос в ИК спектре

Точные значения надёжно отнесённых характеристических частот могут быть использованы для получения более детальной структурной информации с помощью полуэмпирических и эмпирических соотношений, учитывающих влияние водородных связей, эффектов сопряжения и разветвлённость скелета (см. указанные в списке рекомендуемой литературы книги Беллами).

Если об исследуемом веществе уже имеются какие-либо сведения, то их следует всесторонне использовать при интерпретации ИК спектра. Дополнительная информация необходима для отнесения спектральных полос с неоднозначным истолкованием и для подтверждения отнесения полос таких группировок, которые имеют только одну характеристическую частоту. Весьма полезными могут быть сведения о происхождении вещества, способе его получения, качественном составе и характерных реакциях. Такие данные позволяют исключить из рассмотрения ряд структур, ограничить выбор возможных функциональных групп и, наоборот, могут указывать на вероятное присутствие тех или иных структурных фрагментов.

Для соединений с не очень большим числом атомов углерода в молекуле (до 10-12) полезно знать температуры плавления, кипения и другие константы. Ориентируясь на хорошо известные константы простейших представителей различных классов органических веществ, можно уточнить результаты произведённой по спектру классификации и приблизительно

указать положение исследуемых соединений в данных гомологических рядах. При этом надо учитывать, что разветвление скелета и изменения структуры, уменьшающие полярность и ассоциацию молекул (особенно за счёт водородных связей), приводят к снижению температуры плавления (кипения) изомеров. Увеличение же числа функциональных заместителей и замыкание колец влечёт повышение этой температуры.

В качестве ценной дополнительной информации можно использовать величину молекулярной массы. При этом следует различать два случая: 1) когда молекулярная масса известна точно, 2) когда определено (или оценено косвенным методом) лишь приблизительное её значение.

Точные значения молекулярной массы могут быть получены из масс-спектров и положены в основу определенных альтернативных предположений о брутто-формуле вещества, его качественном и количественном составе. Так, в частности, нечётное значение молекулярной массы может служить доказательством присутствия в молекуле одного (трех, пяти и, вообще, нечётного числа) атомов азота: азот – это единственный элемент-органоген с нечётной валентностью при чётной атомной массе. Напротив, чётное значение молекулярной массы указывает на отсутствие азота или на возможность наличия чётного числа его атомов.

Приближённое (с точностью до нескольких единиц) значение молекулярной массы, или даже только указание предела возможных значений, также весьма полезно для оценки числа обнаруженных по спектрам функциональных групп и структурных фрагментов.

Если вещество содержит только элементы-органогены С, Н, О и N, то суммарное число атомов углерода, кислорода и азота в молекуле можно определить из отношения $M/14$, поскольку значения атомных масс С, О и N лежат в узких пределах от 12 до 16. Например, если в спектре не содержащего азот вещества с $M = 70$ обнаружена полоса карбонила, то обсуждаться могут только несколько вариантов состава с суммой числа атомов С и О, равной пяти ($70/14$), а именно: $C_3 + CO$, $C_2 + OCO$, $C + 2CO$.

Ещё более ценным источником необходимой дополнительной информации служат данные количественного (элементного) анализа, которые в сочетании с определением молекулярной массы позволяют установить брутто-формулу вещества. Классические химические методы установления брутто-формулы теперь всё чаще заменяются масс-спектрометрическими, основанными на точном измерении изотопных линий молекулярных ионов или очень точном измерении массовых чисел на спектрометрах высокого разрешения.

Установленная тем или иным способом брутто-формула позволяет непосредственно рассчитать **формальную неопределённость вещества (ФН)** – число пар водородных атомов, недостающих до предельного состава:

$$\text{ФН} = n^{\text{IV}} + n^{\text{III}}/2 - n^{\text{I}}/2 + 1$$

где n^{IV} , n^{III} , n^{I} – числа атомов четырёх, трёх и одновалентных элементов

Формальная неопределенность равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. Так, например, углеводород $C_{10}H_{16}$ имеет $ФН = 10 - 8 + 1 = 3$, т.е. может быть: а) ациклическим триеном, б) ациклическим енином, в) моноциклическим ацетиленом, г) бициклическим углеводородом с одной двойной связью, д) трициклическим углеводородом без кратных связей.

Предварительное выявление подобных альтернатив существенно облегчает и упрощает истолкование спектров, придает большую определенность заключениям и в ряде случаев позволяет однозначно интерпретировать спектральные данные.

ИК спектры отдельных классов органических соединений

Предельные углеводороды

ИК спектры углеводородов характеризуются появлением полос поглощения, ответственных за колебания связей С-С и С-Н. Полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами С-Н (метильные, метиленовые и метиновые группы), находятся в трёх областях: 3000-2800, 1400-1300 и около 700 $см^{-1}$. Поглощение в области 3000-2800 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями группы С-Н. Оно проявляется в виде сложной полосы поглощения, в которой пики при 2962 и 2872 $см^{-1}$ принадлежат колебаниям метильной группы (асимметричные ν_{as} и симметричные ν_s), а пики при 2926 и 2853 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям метиленовой группы (ν_{as} и ν_s). Положение этих полос поглощения хорошо сохраняется у всех типов алифатических углеводородов. Интенсивности полос зависят от числа метиленовых и метильных групп в молекуле углеводорода. Метиновая группа С-Н имеет относительно слабую полосу поглощения, ν_{CH} около 2890 $см^{-1}$, которая перекрывается интенсивными полосами поглощения групп CH_2 и CH_3 . Поглощение в области 1400-1300 $см^{-1}$ и около 700 $см^{-1}$ обусловлено деформационными колебаниями С-Н-связей. Метильная группа имеет как симметричные, так и асимметричные деформационные колебания.

Для метиленовых групп характерны четыре типа деформационных колебаний: *ножничные, веерные, крутильные и маятниковые*.

Полоса поглощения, отвечающая ножничным колебаниям метиленовых групп, находится при 1467 $см^{-1}$. Полосы 1467 $см^{-1}$ метиленовой и 1460 $см^{-1}$ метильной групп накладываются, и в спектрах разветвленных углеводородов трудно различимы. Маятниковые колебания метиленовых групп находятся в области 790-720 $см^{-1}$. Положение их определяется длиной углеродной цепи. Так, для C_2H_5 частота маятниковых колебаний 790-770 $см^{-1}$, для C_3H_7 она имеет значение 743-734 $см^{-1}$. Маятниковые колебания CH_2 -групп могут быть использованы для обнаружения полиметиленовых цепочек.

Полосы, отвечающие крутильным и веерным колебаниям метиленовых групп и деформационным колебаниям метиновых групп, располагаются около 1300 $см^{-1}$; для идентификации они используются редко вследствие своей недостаточной характеристичности и малой интенсивности.

Интенсивности полос поглощения деформационных колебаний метиленовой группы возрастают линейно с увеличением числа групп CH_2 .

Полосы поглощения, отвечающие колебаниям скелета молекулы, относительно мало интенсивны, проявляются в двух областях: $1100\text{-}700\text{ см}^{-1}$ и ниже 500 см^{-1} . Первая область связана с валентными колебаниями углеродного скелета, вторая – с деформационными. Деформационные колебания углеродного скелета, находящиеся в области ниже 500 см^{-1} , в ИК спектрах практически не исследованы.

Алкены

Введение кратной связи в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, характеризующих эту связь, и изменяет положение полос поглощения групп, непосредственно связанных с ней. В моноолефинах с валентными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ связана полоса поглощения в области $1680\text{-}1640\text{ см}^{-1}$. Эти колебания не являются строго валентными, поскольку наряду с растяжением связи $\text{C}=\text{C}$ происходит изменение валентных углов $\text{H}-\text{C}=\text{C}$. В центросимметричных этиленовых соединениях колебания $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ неактивны вследствие запрета по симметрии (так как симметричные колебания происходят без изменения дипольного момента). В несимметричных молекулах интенсивность полосы поглощения увеличивается по мере смещения двойной связи на конец цепи. Положение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ внутри интервала $1680\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ зависит от степени замещения при двойной связи и от геометрии молекулы.

Положение полосы поглощения связи $\text{C}=\text{C}$ в циклоалкенах зависит от того, является она эндо- или экзоциклической. Для эндоциклической частота $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ несколько возрастает по мере увеличения угла в цикле, для экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ частота $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ возрастает с увеличением напряженности циклов.

Частота валентных колебаний $=\text{CH}$ наблюдается при $3010\text{-}3095\text{ см}^{-1}$, причём значение $\nu_{=\text{CH}}$ определяется степенью замещения: для $=\text{CHR}$ характерны колебания ν $3040\text{-}3010\text{ см}^{-1}$, для группы $=\text{CH}_2$ появляется колебание с частотой $3095\text{-}3075\text{ см}^{-1}$.

Полосы плоских деформационных колебаний связей $=\text{CH}$ мало интенсивны, расположены в области деформационных колебаний метиленовых и метильных групп и для целей структурного анализа обычно не используются. Напротив, полосы неплоских деформационных колебаний $\text{HC}=\text{CH}$ в спектрах алкенов являются весьма характерными, располагаются в области $1000\text{-}800\text{ см}^{-1}$ и достаточно интенсивны. Поглощение при $970\text{-}965\text{ см}^{-1}$ характерно для транс-изомеров.

По поглощению в области $1000\text{-}800\text{ см}^{-1}$ можно с хорошей степенью достоверности определить концевые винильную $\text{RCH}=\text{CH}_2$ и метиленовую группы $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

На колебание остальной части молекулы алкена кратная связь не оказывает существенного влияния.

Сопряжённые углеводороды

Сопряжение двух связей $\text{C}=\text{C}$ приводит к появлению двух полос

поглощения в области 1650-1600 см^{-1} . Расщепление объясняется механическим взаимодействием и изменением форм нормальных колебаний. Интенсивность полос повышена по сравнению с интенсивностью поглощения соответствующего несопряжённого соединения. У полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую, причем с увеличением числа сопряжённых связей полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот.

При сопряжении двойных связей с ароматическим кольцом смещение полосы $\text{C}=\text{C}$ обычно меньше, чем при сопряжении алифатических связей. Интенсивность полосы сильно увеличивается наряду с увеличением интенсивности полос поглощения скелетных колебаний ароматического кольца в области 1600-1500 см^{-1} .

Особенно сильное взаимодействие колебаний происходит в случае *кумулярованных* связей; в колебании участвуют все три атома углерода алленовой группировки, давая две полосы поглощения: интенсивную около 1950 см^{-1} (ν_{as}) и слабую вблизи 1050 см^{-1} (ν_{s}).

Ароматические углеводороды

Ароматические соединения могут быть обнаружены по поглощению в трёх областях: по валентным колебаниям C-H ($\nu_{\text{C-H}} > 3000 \text{ см}^{-1}$), скелетным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей и по интенсивному поглощению ниже 900 см^{-1} , обусловленному деформационными колебаниями C-H .

Полосы валентных колебаний связей C-H имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос. В присутствии алкильных групп полосы поглощения ароматических C-H групп появляются как плечи на основной полосе алифатических $\nu_{\text{C-H}}$.

Поглощение в области 1600-1500 см^{-1} в спектрах ароматических соединений может проявляться в виде четырёх полос: при 1600, 1580, 1500 и 1450 см^{-1} . Интенсивность этих полос меняется в очень широких пределах. Как правило, полоса в области 1500 см^{-1} интенсивнее полосы при 1600 см^{-1} . Поглощение при 1580 см^{-1} появляется только в том случае, когда бензольное кольцо сопряжено с ненасыщенной группировкой. Сопряжение повышает интенсивность всех полос и мало влияет на их положение.

Интенсивное поглощение в спектрах бензольных углеводородов, находящееся в области ниже 900 см^{-1} , относится к неплоским деформационным колебаниям C-H ароматического кольца. Для самого бензола этому колебанию соответствует полоса при 671 см^{-1} . Для замещенных бензола частоты деформационных колебаний C-H зависят от числа и положения заместителей. По количеству и положению полос в этой области спектра определяют тип замещения бензольного кольца.

Тип замещения бензольных соединений можно определить и по поглощению в области 2000-1600 см^{-1} , где проявляются обертоны деформационных колебаний C-H . Эти полосы мало интенсивны (ϵ около 5) и могут быть зафиксированы в спектре при концентрации образца в десять раз больше обычной.

Органические соединения с гетерофункциональными группами

Введение гетерофункциональных групп приводит к существенному изменению ИК спектра соответствующего углеводорода. Так же как и для углеводородов, набор полос в области $1400-700\text{ см}^{-1}$ является индивидуальной характеристикой каждого вещества. Кроме того, в спектре появляются полосы, специфичные для каждой функциональной группы.

Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей О-Н и С-О. Наиболее характерные полосы поглощения появляются в областях $3600-3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания О-Н-группы) и $1400-1000\text{ см}^{-1}$ (колебания, связанные с группировкой С-О-Н).

Валентные колебания О-Н являются характеристическими, они наблюдаются в широком интервале частот ($3600-2500\text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Образование водородной связи влияет на положение и форму полос валентных колебаний ОН.

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3670-3580\text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях. Идентификация полос свободной ОН-группы не вызывает затруднений, так как другие основные колебания не дают полос в этой области, а интенсивность обертонов намного ниже.

Участие гидроксильной группы в образовании *межмолекулярных водородных связей* (МВС) проявляется в смещении полосы поглощения в сторону меньших частот и значительном увеличении ее интенсивности. Образование водородных связей между молекулами спирта приводит к появлению димеров и полиассоциатов. Для димеров характерно возникновение резкой полосы поглощения в области $3550-3450\text{ см}^{-1}$, в спектре полиассоциатов наблюдается широкая полоса в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$.

Характерным признаком МВС является изменение характера спектра в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$ при изменении концентрации гидроксилсодержащего соединения в инертном растворителе: при малых концентрациях вещества в спектре имеется узкая полоса поглощения, отвечающая свободной гидроксильной группе. Увеличение концентрации приводит к появлению димеров и полиассоциатов и в спектре наряду с полосой свободной ОН-группы появляется поглощение в более длинноволновой области. Дальнейшее увеличение концентрации сопровождается возрастанием интенсивности поглощения полосы связанной ОН-группы и уменьшением интенсивности полосы свободной гидроксильной группы.

Образование МВС с полярными соединениями: такими как эфиры, кетоны, амины и т.д., сопровождается смещением полосы ν_{OH} в область $3550-3450\text{ см}^{-1}$. Одновременно наблюдается и небольшое смещение полос поглощения электронодонорной группы в низкочастотную область на $10-20$

см⁻¹.

Участие ОН-группы во *внутримолекулярной водородной связи* (ВВС) приводит к появлению узкой полосы поглощения в области 3590-3420 см⁻¹. Водородная связь хелатного типа проявляется в виде очень широкой размытой полосы поглощения в области 3200-2500 см⁻¹. В отличие от межмолекулярных водородных связей характер поглощения соединений с ВВС в инертных растворителях не зависит от концентрации.

Таким образом, ИК спектры в области 3600-3000 см⁻¹ дают возможность исследовать водородные связи в органических соединениях. Исследование зависимости положения и интенсивности полос поглощения в этой области от концентрации гидроксилсодержащего соединения позволяет определить характер водородной связи.

Наличие полярной связи С-О вызывает появление интенсивной полосы поглощения в интервале 1200-1000 см⁻¹, обусловленной участием этой группы в скелетных колебаниях. Кроме того, в области 1400-1250 см⁻¹ появляются интенсивные полосы поглощения, связанные с плоскими деформационными колебаниями ОН-группы.

Органические соединения, содержащие карбонильную группу

Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением (ϵ 300-2000) в области 1900-1580 см⁻¹, обусловленным характеристическими колебаниями с участием группы С=О. На положение и интенсивность полос поглощения С=О влияет, в первую очередь, структура молекулы (геометрия молекулы, массы атомов, связанных с карбонильной группой; индукционные и мезомерные эффекты, стерические факторы). Кроме того, на частоту С=О влияют агрегатное состояние и растворитель (образование водородных связей или электростатическое взаимодействие). Смещения, происходящие при этом, обычно меньше сдвигов, наблюдаемых под влиянием структурных факторов.

Высокая чувствительность карбонильного поглощения к изменению ближайшего окружения связана с тем, что это групповое колебание, в котором наряду с колебанием связи С=О принимают весьма существенное участие прилежащие углы и связи.

Для отдельных классов карбонильных соединений частоты поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ находятся в узком интервале, вследствие чего по положению полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ можно делать заключение о типе карбонильного соединения.

В алифатических *альдегидах* поглощение карбонильной группы находится в интервале 1740-1720 см⁻¹. В газообразном состоянии частота $\nu_{\text{C=O}}$ повышается.

В насыщенных *кетонах* с открытой цепью частота карбонильной группы наблюдается в интервале 1725-1705 см⁻¹. Как и для альдегидов, $\nu_{\text{C=O}}$ в парах повышается примерно на 20 см⁻¹. Для ацетона, например, $\nu_{\text{C=O}}$ в парах 1742 см⁻¹, а в растворах – 1728-1718 см⁻¹ в зависимости от растворителя.

В *карбоновых кислотах* частота колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ увеличивается. В парообразном состоянии или в разбавленных растворах в неполярных

растворителях $\nu_{C=O}$ наблюдается в области 1790-1770 см^{-1} . Обычно наблюдаемое поглощение жидких карбоновых кислот в области 1720-1700 см^{-1} принадлежит колебаниям карбонильной группы димера. В твёрдом состоянии, когда ассоциация ещё сильнее, полоса поглощения карбонильной группы смещена приблизительно на 30 см^{-1} в длинноволновую сторону.

Поглощение $\nu_{C=O}$ карбоновых кислот в жидком и твердом состоянии лежит почти в той же спектральной области, что и у кетонов и альдегидов. Кислоты могут быть идентифицированы по значительно большей интенсивности полосы $C=O$ (ϵ 1500 вместо ϵ 300-600 у кетонов) и по поглощению в других областях спектра. Так, для карбоновых кислот характерно поглощение, вызванное валентными колебаниями гидроксильной группы. В мономерах оно проявляется при 3550 см^{-1} , в димерах благодаря сильной межмолекулярной водородной связи наблюдается группа перекрывающихся полос в области 3000-2500 см^{-1} .

В карбоновых кислотах также проявляется интенсивное поглощение в области 1420-1200 см^{-1} , вызванное деформационными колебаниями O-H и валентными колебаниями C-O. Положение этих полос меняется, но может быть определено по высокой интенсивности поглощения.

У *сложных эфиров* поглощение карбонильной группы наблюдается при 1750-1735 см^{-1} . Это значение $\nu_{C=O}$ выше наблюдаемой частоты карбонильной группы соответствующих ассоциированных карбоновых кислот, но ниже $\nu_{C=O}$ мономерных кислот.

В спектрах эфиров в области 1300-1050 см^{-1} появляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием C-O-C эфирной связи (так называемая "эфирная полоса"). Идентифицируется это поглощение по высокой интенсивности, и, как правило, "эфирная полоса" сильнее карбонильной, она более широкая и иногда расщеплена.

Галоидангидриды кислот и галогенкарбонаты имеют очень высокие значения частот колебаний карбонильной группы (1815-1770 см^{-1} у галоидангидридов кислот и 1790-1770 см^{-1} у хлоркарбонатов).

Анионы карбоновых кислот характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения при 1680-1610 см^{-1} и 1400-1300 см^{-1} , отвечающих антисимметричному и симметричному колебаниям группы $C(=O)O^-$. Частота колебаний карбонильной группы данного типа соединений практически не зависит от строения алкильного радикала. Заместители в углеводородном радикале также не оказывают существенного влияния на частоту $\nu_{C=O}$, если они не находятся в α -положении к карбонильной группе.

Карбонильная группа меняет частоты колебаний соседних алкильных групп. Так, частота деформационных колебаний метильной группы в кетонах смещена до 1360-1355 см^{-1} , в метиловых эфирах карбоновых кислот она находится при 1440-1435 см^{-1} (ν_{as}) и 1365-1356 см^{-1} (ν_s). Деформационные колебания метиленовой группы CH_2-CO также смещаются до 1440-1400 см^{-1} .

Если кратная связь не сопряжена с карбонильной группой, то взаимное влияние отсутствует, однако нужно иметь в виду, что интенсивная карбонильная полоса может маскировать более слабую полосу двойной

связи.

В ненапряженных *циклах* частота карбонильной группы сохраняет значение, характерное для соответствующих насыщенных соединений с открытой цепью. Напряжение цикла вызывает повышение частоты $\nu_{\text{C=O}}$. Например, для циклогексанонов она находится при 1720-1700 см^{-1} , для цикlopentanонов – при 1750-1740 см^{-1} , а для циклобутанона – 1775 см^{-1} . Аналогичная картина наблюдается в сложных эфирах: для δ -лактонов частоты колебаний C=O находятся между 1750 и 1735 см^{-1} , для γ -лактонов – в пределах 1780-1760 см^{-1} . В β, γ -ненасыщенных лактонах частота карбонильной группы имеет значение 1800 см^{-1} . В β -лактонах, имеющих сильно напряжённый четырёхчленный цикл, её значение достигает величины 1880 см^{-1} .

Введение в карбонильные соединения галоида к α -углеродному атому повышает частоту колебаний карбонильной группы в среднем до 1770 см^{-1} .

Сопряжение карбонильной группы с *кратными связями* снижает частоту колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ для всех типов карбонильных соединений на 20-30 см^{-1} . Так, для α, β -ненасыщенных альдегидов $\nu_{\text{C=O}}$ находится в пределах 1705-1680 см^{-1} , для α, β -ненасыщенных кетонов – 1685-1665 см^{-1} , для сложных эфиров α, β -непредельных кислот – 1730-1717 см^{-1} , для α, β -ненасыщенных γ -лактонов – между 1760 и 1740 см^{-1} . Аналогичное влияние оказывает и бензольное кольцо. Увеличение числа звеньев $\text{CH}=\text{CH}$ в сопряжённой цепи оказывает лишь незначительное влияние на положение полосы поглощения карбонильной группы.

Под влиянием карбонильной группы положение и интенсивность полос поглощения двойной связи изменяются: частоты снижаются до 1640-1600 см^{-1} , их интенсивность растёт и становится сравнимой с интенсивностью полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$. Несмотря на то что взаимодействие колебаний C=C и C-O, несомненно, существует, величина его такова, что в спектре различаются как полосы C=O колебаний, так и C=C. Более высокая частота приписывается C=O связи, более низкая – C=C связи.

Изменения, происходящие в области поглощения C=O групп при введении в молекулу второй карбонильной группы, зависят от их взаимного расположения. В α -дикарбонильных соединениях взаимодействие между соседними карбонильными группами очень слабое, изменение частоты колебаний не превышает 5-15 см^{-1} . В γ - и δ -дикарбонильных соединениях не происходит существенного изменения в положении полос поглощения C=O групп.

Для соединений, содержащих C=O группы в β -положении, ИК спектр определяется теми структурными превращениями, которые претерпевают данные соединения. Как известно, β -дикетоны могут существовать в енольной форме с сильной внутримолекулярной водородной связью. В хелатном кольце взаимодействие колебаний столь сильно, что не представляется возможным выделить отдельно частоты карбонильной группы и двойной связи. В области 1650-1500 см^{-1} наблюдается сложная картина спектра с несколькими полосами или одной очень широкой и

интенсивной полосой. В области 3200-2700 см^{-1} наблюдается широкая размытая полоса, принадлежащая валентным колебаниям енольной гидроксильной группы ОН.

Полоса валентных колебаний карбонильной группы очень чувствительна к изменению физического состояния соединения. Обычно наибольшее значение частот $\nu_{\text{C=O}}$ наблюдается у соединений в парах, затем для растворов карбонильных соединений в неполярных или малополярных растворителях и, наконец, ещё меньшее значение частот $\nu_{\text{C=O}}$ бывает в растворах полярных растворителей. Наиболее низкие значения частот карбонильной группы наблюдаются в твёрдом состоянии, где существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия. Если карбонильная группа участвует в образовании МВС, то частота $\nu_{\text{C=O}}$ снижается на 15-45 см^{-1} .

Амиды кислот. Для первичных и вторичных амидов характерно поглощение в области N-H-валентных колебаний. В разбавленных растворах в неполярных растворителях первичные амиды имеют две полосы свободной аминогруппы около 3500 и 3400 см^{-1} . При ассоциации появляются две или несколько полос в области 3360-3180 см^{-1} . Вторичные амиды имеют одну полосу поглощения свободной NH группы в области 3440-3420 см^{-1} для цис-соединений и 3460-3440 см^{-1} для транс-соединений.

В области карбонильного поглощения амиды имеют две полосы, так называемые "амид I" и "амид II". Первая из них находится в интервале 1690-1630 см^{-1} в спектрах разбавленных растворов первичных, вторичных и третичных амидов. Первичные и вторичные амиды бывают ассоциированы, вследствие чего в твёрдом состоянии первая амидная полоса может быть смещена на 30-40 см^{-1} в низкочастотную сторону. Эта полоса обусловлена сложным колебанием, в котором, кроме карбонильной группы, принимают большое участие связь C-N и углы C-C-O и C-N-C. Вторая амидная полоса проявляется в первичных и вторичных амидах и связана с деформационными колебаниями группы NH. Расположена она в области 1620-1590 см^{-1} для первичных амидов и 1550-1510 см^{-1} для вторичных (разбавленные растворы). При ассоциации частота второй амидной полосы повышается на 20-40 см^{-1} .

Органические соединения азота

Появление специфичных полос поглощения в ИК спектрах аминов связано с колебаниями связей N-H и C-N, которые проявляются в областях 3500-3300, 1650-1500, 1360-1000 см^{-1} . Поглощение в области 3500-3300 см^{-1} вызвано валентными колебаниями связей N-H. У третичных аминов соответствующих полос поглощения нет.

Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения. Более высокочастотная полоса (около 3500 см^{-1}) соответствует асимметричным валентным колебаниям, вторая полоса (около 3400 см^{-1}) – симметричным валентным колебаниям группы NH_2 . Взаимное расположение этих полос может быть определено с точностью до 5 см^{-1} по соотношению:

$$\nu_s \text{ NH} = 345,53 + 0,875 \nu_{\text{as}} \text{ NH}$$

Вторичные амины в растворах имеют в этой области лишь одну полосу

валентных колебаний NH.

Подобно гидроксильной группе аминогруппа склонна к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей. При этом полосы поглощения валентных колебаний NH смещаются в низкочастотную сторону. Эти смещения меньше, чем в случае гидроксильной группы. При неполной ассоциации аминов, наряду с полосами ассоциированной аминогруппы, можно наблюдать полосы свободной. Присутствие гидроксильной группы затрудняет идентификацию полос поглощения аминогруппы.

Поглощение в областях $1650-1500\text{ см}^{-1}$ и $960-650\text{ см}^{-1}$ определяется деформационными колебаниями аминогруппы. Первичные амины имеют интенсивную полосу антисимметричных плоских деформационных колебаний в интервале $1650-1580\text{ см}^{-1}$. В первичных ароматических аминах эта полоса часто сливается с поглощением ароматического кольца. Полоса деформационных колебаний группы NH вторичных аминов, расположенная в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$, обычно слабая и определяется трудно. В ароматических аминах она маскируется скелетными колебаниями кольца.

В области $900-650\text{ см}^{-1}$ первичные амины имеют широкую полосу деформационных колебаний NH_2 группы.

Образование водородных связей повышает частоты полос деформационных колебаний N-H.

В области $1360-1000\text{ см}^{-1}$ у всех типов аминов появляются полосы поглощения, вызванные участием C-N-связи в скелетных колебаниях молекулы. Алифатические амины имеют полосу средней интенсивности в интервале $1230-1020\text{ см}^{-1}$. У третичных аминов в этой области спектра наблюдаются две полосы поглощения. Соответствующая полоса ароматических аминов расположена в области $1360-1250\text{ см}^{-1}$.

Нитрилы имеют характеристическую полосу поглощения в интервале $2260-2215\text{ см}^{-1}$, обусловленную колебаниями нитрильной группы. В этих колебаниях значительное участие (до 50%) принимает связь C-C. Частоты колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ группы у насыщенных моно- и динитрилов лежат в области $2260-2240\text{ см}^{-1}$. Сопряжение с двойной связью и ароматическим кольцом снижает частоту $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ на $20-30\text{ см}^{-1}$.

Положение полосы нитрильной группы меняется в небольшом интервале частот. Напротив, интенсивность её меняется в широких пределах. Полоса поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ у алифатических нитрилов мало интенсивна, сопряжение повышает ее интенсивность; так, в бензонитриле интенсивность полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ вдвое больше, чем в несопряжённых нитрилах. Введение в молекулу кислородсодержащих функциональных групп приводит к значительному уменьшению интенсивности $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$. Отсутствие интенсивной полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ не может служить окончательным доказательством отсутствия в соединении нитрильной группы.

Контрольные задания

1. Частота валентных колебаний:

1) больше чем частота деформационных колебаний;

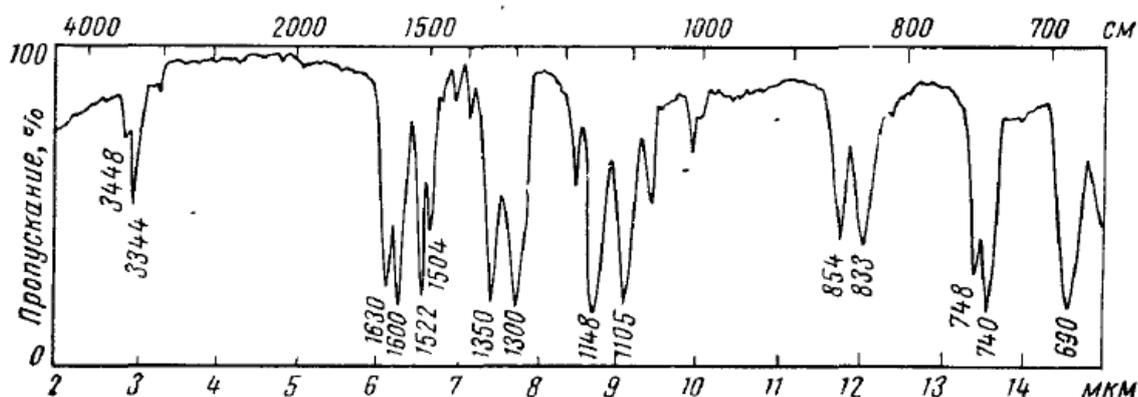
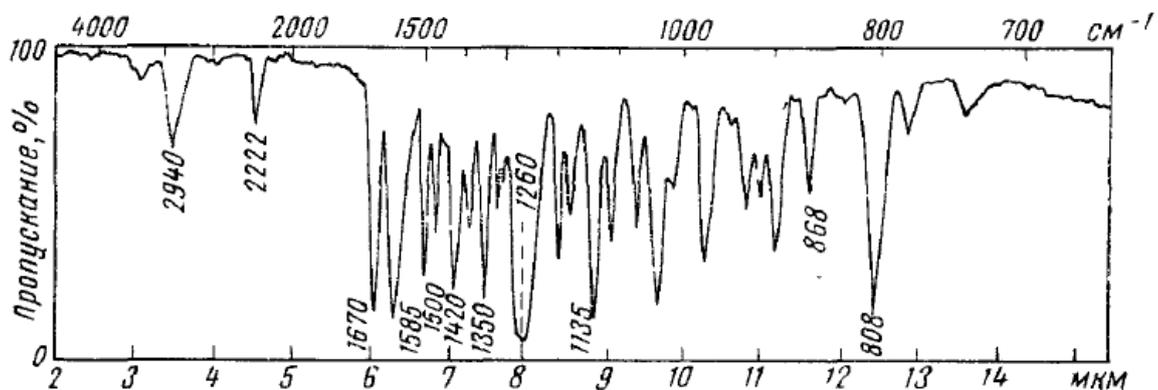
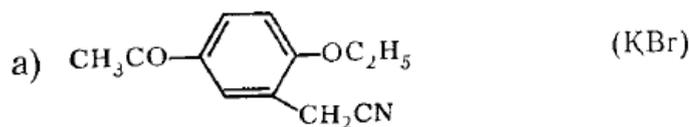
- 2) меньше чем частота деформационных колебаний;
- 3) больше чем частота деформационных колебаний одной и той же группы молекулы;
- 4) меньше чем частота деформационных колебаний одной и той же группы молекулы.

2. Сколько поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы у тетраэдрической молекулы CH_4 ?

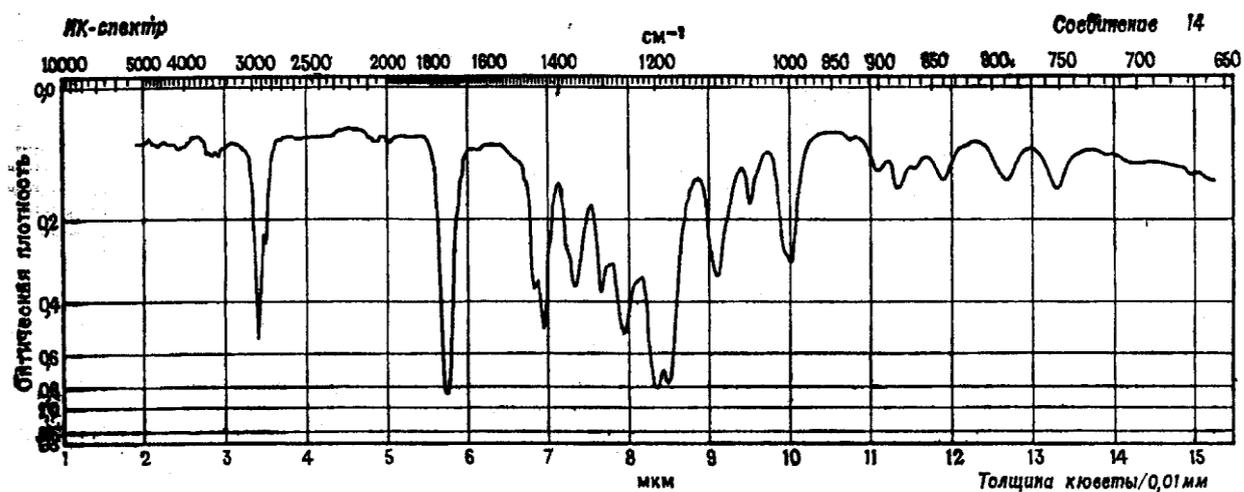
- 1) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 9.
- 2) Поступательных — 3, вращательных — 2, колебательных — 10.
- 3) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 3.
- 4) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 5.

3. Максимум полосы поглощения ОН-группы *o*-нитрофенола в ИК-спектре, полученном в таблетке KBr или в разбавленном растворе CHCl_3 , имеет одну и ту же частоту - 3200 см^{-1} , а в случае *n*-нитрофенола частоты максимума разные и равны соответственно 3325 и 3530 см^{-1} . Дайте объяснение.

4. Сопоставьте спектры поглощения со структурой соединения



5. Определите неизвестное соединение по ИК спектру



ИК спектр неизвестного соединения для решения контрольной задачи

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на зависимости между составом анализируемой системы и её электрохимическими свойствами: потенциалом, электрической проводимостью и др. в процессах, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое.

Аналитическим сигналом электрохимических методов являются:
напряжение или разность потенциала (E),

ток (I) или его интегральная величина во времени - количество электричества ($Q = I \times t$),

совместное измерение величины тока и разности потенциала (E,I),
сопротивление (R).

Электрохимические свойства системы (разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности и др.) функционально связаны с составом и концентрацией (специфическими свойствами) раствора, т. е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Для проведения любого рода электрохимических измерений используется электрохимическая ячейка – система, состоящая из электродов и электролитов, находящихся в контакте. Чаще всего она состоит из двух электродов (индикаторного или рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Используемый в трехэлектродной ячейке вспомогательный электрод (противоэлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электродный процесс (электрохимическая реакция) – гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая электродным потенциалом.

Электродный процесс включает две обязательные стадии: массоперенос – доставку вещества к электроду за счет диффузии, миграции (движения

ионов под действием электростатических сил) и конвекции и собственно электрохимическую реакцию (разряд-ионизацию).

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи отсутствует, электродный потенциал достигает равновесного значения.

В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного – электрод поляризуется.

Электрохимические методы могут быть с наложением постороннего потенциала (кондуктометрия, кулонометрия, вольтамперометрия) и без наложения постороннего потенциала (потенциометрия).

В методах с наложением постороннего потенциала на электродах электрохимической ячейки происходит электролиз – окисление или восстановление вещества.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия);

методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);

методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ

1. Теоретические основы метода
2. Требования к осадкам
3. Требования к электродам
4. Особенности проведения электрогравиметрии. Селективность и чувствительность метода

Теоретические основы метода

Электрогравиметрический метод известен с 1864 г. Впервые он был применен американским химиком О. У. Гиббсом для определения металлов.

Электрогравиметрия (ЭГМ) является разновидностью гравиметрии. ЭГМ - электрохимический метод анализа, основанный на выделении металла или его оксида из раствора на инертном электроде путем электролиза и определении массы полученного осадка.

При электролизе катионы перемещаются к катоду, выделяясь на нем в виде металлов. Только очень немногие металлы осаждаются на аноде. К ним относятся, например, Mn и Pb, окисляющиеся в процессе электролиза до MnO_2 и PbO_2 .

Для проведения ЭГМ два платиновых электрода погружают в стакан с анализируемым раствором, подсоединяют электроды к внешнему источнику тока и проводят электролиз. При прохождении тока через раствор электролита происходят процессы восстановления и окисления соответствующих веществ на электродах. Момент завершения электролиза устанавливают с помощью специфической чувствительной качественной реакции на определяемый ион.

После электролиза электроды промывают несколько раз дистиллированной водой, не отключая электроды от источника тока, затем сушат и точно взвешивают. По разности масс электродов, без осадка и с ним, находят массу определяемого вещества в растворе.

Связь между количествами веществ, участвующих в электродных процессах, и количеством электричества Q ($Q = It$) через цепь за время электролиза t при токе I устанавливается двумя законами Фарадея:

1) масса вещества, выделившаяся при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор;

2) при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента.

Математически оба закона можно представить формулой:

$$m(X) = \frac{M\left(\frac{1}{z}X\right)Q}{F} = \frac{M(X)It}{zF},$$

$m(X)$ - масса вещества X, выделившегося при электролизе;

$M(1/z X)$ и $M(X)$ - молярная масса эквивалента и молярная масса вещества X , соответственно;

z - число эквивалентности;

F - число Фарадея, равное количеству электричества (96500 Кл), которое требуется для выделения 1 моль эквивалентов вещества.

На практике электролиз требует больше времени, чем это следует из формулы. Это связано с побочными процессами, на которые всегда расходуется некоторое количество электричества. Поэтому КПД тока, иначе называемый выходом по току, почти всегда ниже 100%. Выход по току η можно рассчитать как отношение массы вещества m , полученного в процессе электролиза, к массе вещества, которое должно было получиться m_0 :

$$\eta = (m / m_0) 100\%$$

Теоретически потенциал выделения металла на катоде можно рассчитать из величин стандартных электродных потенциалов E^0 . При определении Cu(II) в кислом растворе на платиновых катоде и аноде протекают реакции:



В условиях электролиза потенциал катода при 25°C описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - (0,0591/2) \lg \alpha_{\text{Cu}} / \alpha_{\text{Cu}^{2+}}$$

α_{Cu} и $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ - термодинамические активности металлической меди и ионов Cu^{2+}

В начале электролиза, когда поверхность катода не покрыта медью, α_{Cu} бесконечно малая величина; при наличии тока, достаточного для заполнения медью поверхности катода, она приближается к единице.

На практике для протекания электрохимической реакции с заметной скоростью необходимо более высокое напряжение, чем теоретически рассчитанный потенциал выделения E . Это связано с перенапряжением кислорода на платиновом аноде (порядка 0,84 В при плотности тока 0,01 А x см⁻²) и омическим падением напряжения в ячейке.

При прохождении через раствор электрического тока на электродах выделяются продукты электролиза, что приводит к возникновению электрохимической поляризации. Ее можно уменьшить, прибавляя деполяризаторы. Деполяризаторы разряжаются прежде, нежели ионы, которые разряжались бы в их отсутствие. Таким образом, чтобы электролиз

мог происходить, необходимо приложить к электродам напряжение, превышающее ЭДС поляризации.

Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам, чтобы вызвать непрерывный электролиз, называется напряжением разложения E_p . Напряжение разложения превышает ЭДС гальванического элемента на величину перенапряжения:

$$E_p = E + \eta E_p = (E_a + \eta_a) - (E_k - \eta_k)$$

η_a и η_k , - перенапряжения на аноде и катоде

E_a и E_k - равновесные потенциалы анода и катода

Величина перенапряжения зависит от:

1) плотности тока $j = I/S$ (где S - площадь поверхности электрода). Чем больше j , тем больше η ;

2) состояния поверхности электрода: η на гладком электроде больше, чем на шершавом, так как при одинаковой силе тока приходящаяся на единицу поверхности плотность тока больше;

3) температуры: повышение температуры уменьшает η ;

4) природы электрода и различных примесей в растворе.

При электролизе нужно учитывать силу тока в цепи. Чем больше I , тем больше j и тем больше в единицу времени на поверхности электрода выделится определяемого металла. Следовательно, тем быстрее закончится электролиз и анализ в целом.

Требования к свойствам осадка

ЭГМ применим для определения металлов, дающих плотные осадки на электроде, не осыпавшиеся при промывании, высушивании и взвешивании. Выделенный на электроде осадок должен хорошо прилипать к электроду, быть плотным и гладким. Основное требование к осадкам низкая растворимость – достигается подбором состава раствора. Кроме того, ЭГМ применяют только в тех случаях, когда осаждение определяемого металла не сопровождается соосаждением других металлов или примесей.

На физические свойства осадков влияют плотность тока, температура и интенсивность перемешивания раствора.

Электролиз рекомендуется проводить при невысоких плотностях тока (обычно от 0,01 до 0,1 А х см⁻²), что позволяет получать мелкокристаллические, свободные от примесей осадки, хорошо удерживающиеся на электроде, а также избегать концентрационной поляризации.

При слишком большой плотности тока осадок получается рыхлым (губчатым), непрочно связанным с электродом. Причина этого в том, что при слишком большой j скорость разрядки ионов определяемого металла становится больше скорости их подвода к электроду. Поэтому раствор около катода начинает настолько обедняться ионами, что на катоде начинает восстанавливаться водород, пузырьки которого разрыхляют осадок. Введение комплексообразующих компонентов предотвращает выделение водорода и способствует получению прочных однородных осадков металлов.

Многие металлы, например Zn, Sn, Pb, при низких плотностях тока выделяются в виде непрочного слоя. Предполагается, что причина этого - присутствие в электролите растворенного кислорода и примесей окислителя.

Для снижения плотности тока применяют рабочие электроды с большой поверхностью (в частности, сетчатые); одновременно в этом случае сокращается и время анализа.

Для снижения концентрационной поляризации и ускорения электролиза раствор интенсивно перемешивают и иногда, нагревают. В последнем случае увеличивается подвижность ионов и уменьшается вязкость растворителя; но одновременно может усилиться выделение газообразных продуктов, поэтому для каждого конкретного определения оптимальную температуру устанавливают экспериментально.

Требования к электродам

Электроды, применяемые в ЭГМ, должны отвечать следующим требованиям: 1) быть химически инертными;

2) хорошо удерживать образующиеся осадки;

3) иметь возможно меньшую массу и возможно большую поверхность;

4) не препятствовать перемешиванию раствора.

Всем этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют платиновые сетчатые электроды. Анодом, в большинстве случаев, служит платиновая проволока, согнутая в спираль.

Особенности проведения электрогравиметрии. Селективность и чувствительность метода

Электролиз можно проводить при постоянном напряжении между электродами, при постоянной силе тока или при контролируемом потенциале рабочего электрода.

В случае электрогравиметрии при постоянном напряжении происходит смещение потенциала рабочего электрода в более отрицательную область за счет поляризации. Следствием этого является снижение селективности из-за протекания дополнительной реакции (выделение других металлов или газообразного H_2). Этот вариант электрогравиметрии пригоден для определения легко восстанавливаемых веществ в присутствии примесей, восстанавливаемых труднее, чем ионы H^+ . В конце электролиза возможно выделение газообразного H_2 . Выделение H_2 часто приводит к образованию осадков с неудовлетворительными физическими свойствами. Поэтому в анализируемый раствор рекомендуется вводить вещества, восстанавливающиеся легче ионов H^+ (гидразин, гидросиламин) и предотвращающие выделение H_2 .

Если проводить электролиз при постоянной силе тока, необходимо периодически увеличивать налагаемое на ячейку внешнее напряжение, чтобы компенсировать уменьшение тока, вызываемое концентрационной поляризацией. Вследствие этого анализ становится менее селективным. Иногда, однако, удается связывать мешающие катионы в прочные комплексные соединения, восстанавливающиеся при более отрицательном потенциале, чем определяемое вещество, или предварительно удалять

мешающий ион в виде малорастворимого соединения. Метод применяют для определения Cd в щелочном растворе его цианида, Co и Ni в аммиачно-сульфатном растворе, Si в смеси серной и азотной кислот.

Значительно более высокая селективность достигается в случае проведения электролиза при контролируемом потенциале рабочего электрода. Обычно потенциал рабочего электрода измеряют относительно электрода сравнения (насыщенного каломельного или хлорсеребряного). Имеются потенциостаты, поддерживающие постоянный потенциал катода на протяжении всего электролиза. При этом можно отдельно количественно выделять компоненты смеси со стандартными электродными потенциалами, различающимися всего на несколько десятых долей вольта. Разработаны методы определения Cu в присутствии Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn; Pb - в присутствии Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe.

Электролиз можно выполнить в накоротко замкнутом гальваническом элементе. При этом не требуется внешнего источника тока, так как осадок выделяется за счет энергии гальванического элемента. Такой вариант ЭГМ называют внутренним электролизом. Катодом служит инертный металлический электрод (платиновая сетка), анодом - электрохимически активный электрод (пластинка из меди, цинка или магния). Электролиз начинается в момент соединения электродов внешним проводником и проходит до тех пор, пока полностью не выделится определяемый металл. Для поддержания относительно высокой силы тока применяют электроды большого размера, хорошо перемешивают раствор, вводят инертный электролит. Чтобы избежать выделения определяемого вещества на аноде (цементация), анодное пространство отделяют от катодного пористой диафрагмой или анод изолируют от анализируемого раствора с помощью пористого керамического стаканчика, заполненного раствором соли металла, из которого изготовлен анод. При правильном выборе анода можно проводить селективные определения. С платиновым катодом и медным анодом в растворе сульфата меди определяют Ag в присутствии Si, Fe, Ni и Zn. В общем случае при катодном выделении определяемого вещества потенциал анода должен быть отрицательнее потенциала рабочего электрода. Метод внутреннего электролиза более пригоден для определения сравнительно малых количеств вещества, отличается простотой и селективностью. Недостатком метода является длительность анализа. Для полного выделения осадка необходимо вести электролиз не менее часа.

ЭГМ относят к селективным методам. При равенстве исходных концентраций компонентов отдельное выделение на электроде возможно при разности их электродных потенциалов порядка 0,3 В (для однозарядных ионов) или 0,1 В (для двухзарядных ионов).

Чувствительность ЭГМ определяется возможностью установления различий в массе электрода при взвешивании до и после электролиза. Для выбора потенциала электролиза используют поляризационные кривые, полученные на соответствующих электродах. Для повышения чувствительности определения применяют кварцевые электроды с

модифицированной поверхностью. На таком электроде можно селективно выделить аналит. Поскольку масса аналита связана с концентрацией вещества в растворе и частотой колебаний кварцевой пластины, то электрод выполняет функцию пьезокварцевого сенсора. Пределы определения на кварцевых сенсорах порядка 10^{-11} моль, что недостижимо в обычной ЭГМ.

По точности и воспроизводимости результатов электрогравиметрия превосходит другие методы при определении таких металлов, как Cu, Sn, Pb, Cd, Zn.

Электрогравиметрию применяют для анализа сплавов, металлов и растворов для электролитных ванн.

Контрольные задания

1. Определить, за какое время при электролизе раствора CuCl_2 выделится 0,32 г меди, если ток равен 4 а. Сколько хлора (в мл) выделится за это время на аноде?
2. Через несколько электролитов протекает ток 2,8 а в течение 30 мин. Сколько граммов и миллилитров и каких веществ выделится на аноде и катоде при электролизе растворов HNO_3 , CrCl_2 , KOH , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$?
3. Рассчитать, какое количество трехвалентного металла с электрохимическим эквивалентом 0,5430 мг/к выделится при электролизе в течение 55 сек, если ток равен 2,3 а. Что это за металл?
4. При постоянном токе 0,18 а для выделения железа на катоде и марганца в виде MnO_2 на аноде из навески сплава 2,25 г потребовалось 60 мин. Определить содержание марганца и железа в сплаве (%).
5. В сосуд, содержащий 1 л воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый катод и серебряный анод. Сколько времени нужно для электролитического растворения анода при токе 2,5 а, чтобы получить раствор нитрата серебра с титром по роданид-иону 0,02 г/мл?
6. Для полного выделения цинка из 250 г цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось 83,5 мин при токе 1,25 а. Определить количество выделившегося цинка и содержание окиси цинка в руде (%).
7. Какое количество цианидного комплекса серебра необходимо, чтобы покрыть поверхность 300 см^2 слоем серебра толщиной 0,2 мм и сколько времени будет продолжаться электролиз при токе 2,5 а?

КОНДУКТОМЕТРИЯ

1. Электропроводность растворов
2. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффект Дебая—Фалькенгагена. Уравнение Онзагера
3. Зависимость подвижности ионов от температуры
4. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование

Электропроводность растворов

Кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности анализируемого раствора от концентрации ионов в нем.

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс. Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников первого рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S .

Удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см^2 , отстоящими друг от друга на 1 см .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью

$$\kappa = 1/R$$

Удельной электропроводностью раствора называется электропроводность слоя раствора длиной 1 см , заключенного между электродами площадью 1 см^2 . Она выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

$$\kappa = \alpha c F / (z_+ u_+ + z_- u_-)$$

α – диссоциации электролита

c – концентрация электролита

F – число Фарадея

$z_+ u_+$ и $z_- u_-$ - скорости ионов

Удельная электропроводность численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см .

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \kappa / c$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л

Электропроводность является результатом диссоциации растворенных веществ и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. Электропроводность раствора определяется числом, скоростью мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов. Она зависит от температуры и природы растворителя.

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении (т.е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения, которое называется эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении.

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический закон Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C}$$

λ - эквивалентная электропроводность раствора при концентрации C

λ^0 - эквивалентная электропроводность и при бесконечном разведении,

A - константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

В растворах слабых электролитов справедлива зависимость:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения v_i [$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [$\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$]:

$$v_i = u_i E.$$

Коэффициент пропорциональности u [$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$] называется абсолютной подвижностью иона.

Произведение $u_i F$ называется подвижностью иона [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}\text{-экв}^{-1}$]:

$$i = u_i F.$$

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется предельной подвижностью иона и обозначается i^0 .

Согласно закону Кольрауша о независимой миграции ионов, эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов.

Доля тока, переносимая данным ионом, называется числом переноса t_i иона:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i},$$

причем по определению $\sum t_i = 1$.

Согласно закону Стокса, предельная подвижность иона с зарядом z и радиусом r в растворителе с вязкостью h описывается формулой:

$$\lambda^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta r},$$

e - элементарный заряд,

F - постоянная Фарадея.

Таким образом согласно правила Вальдена-Писаржевского для любого иона или электролита:

$$\lambda^0\eta = \frac{|z|eF}{6\pi} = \text{const}$$

Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффект Дебая—Фалькенгагена. Уравнение Онзагера

По мере роста концентрации электролита увеличивается число ионов-переносчиков и растет электропроводность раствора. После достижения максимального значения начинается спад электропроводности. Это связано с проявлением релаксационного и электрофоретического эффекта в растворах сильных электролитов и снижением степени диссоциации в растворах слабых электролитов.

Дебай и Хюккель объясняли уменьшение подвижности ионов и эквивалентной электропроводности λ сильных электролитов с увеличением концентрации наличием ионной атмосферы. Действительно, каждый ион окружен ионной атмосферой, состоящей преимущественно из ионов противоположного центральному иону знака, плотность которой увеличивается с повышением концентрации электролита.

При наложении электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера — в противоположную. Движение ионов разных зарядов, при этом сольватированных, в противоположных направлениях создает как бы дополнительное трение, которое и уменьшает абсолютную скорость движения ионов. Этот эффект торможения носит название электрофоретического эффекта. По мере увеличения концентрации плотность ионной атмосферы увеличивается, следовательно, увеличивается и тормозящий электрофоретический эффект.

Не следует думать, что при беспорядочном движении иона его ионная атмосфера движется вместе с ним как одно целое. При движении ион покидает свою ионную атмосферу и непрерывно на пути своего движения создает новую. Этот процесс разрушения старой и образования новой ионной атмосферы протекает хотя и быстро, но не мгновенно, вследствие чего при движении иона нарушается симметричность ионной атмосферы, причем плотность ее больше позади движущегося иона. Очевидно, появление асимметрии ионной атмосферы также вызывает некоторое торможение поступательного движения иона, которое получило название эффекта

асимметрии или релаксации. Таким образом, из-за наличия ионной атмосферы при движении иона возникают два тормозящих эффекта: электрофоретический, обусловленный движением ионной атмосферы в сторону, противоположную направлению движения иона, и эффект релаксации обусловленный асимметрией ионной атмосферы.

Если уменьшение подвижности ионов с увеличением концентрации объясняется наличием ионной атмосферы, то уничтожение последней должно привести к возрастанию подвижности, а следовательно, и электропроводности до предельного значения. Поскольку скорость движения иона пропорциональна напряжению, а скорость образования ионной атмосферы является конечной величиной, то, очевидно, путем увеличения напряженности можно добиться такой большой скорости движения ионов, при которой ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться. Тогда, покинув свои ионные атмосферы (которые немедленно разрушаются), ионы будут двигаться уже без них, а следовательно, будут обладать максимальной скоростью движения и предельной подвижностью. Это и было установлено Вином, который увеличив напряженность поля 200000 в/см, наблюдал увеличение эквивалентной электропроводности до предельного значения λ_{∞} .

Интересно отметить, что в слабых электролитах эффект Вина оказался гораздо больше, чем в сильных. Это обстоятельство указывает на увеличение степени диссоциации растворенных молекул под влиянием электрического поля большой напряженности.

В 1928 г. Дебай и Фалькенгаген теоретически рассмотрели влияние частоты переменного тока на электропроводность электролитов и установили, что при увеличении частоты выше некоторого значения должно наблюдаться заметное возрастание электропроводности. Явление увеличения электропроводности с частотой получило название частотного эффекта или дисперсии электропроводности. При достаточно большой частоте переменного тока взаимные смещения иона и ионной атмосферы настолько малы, что ионная атмосфера практически симметрична, а потому тормозящий эффект релаксации, обусловленный асимметрией ионной атмосферы, должен исчезнуть. Время релаксации ионной атмосферы θ есть время, по истечении которого ионная атмосфера исчезает после удаления центрального иона (и, очевидно, образуется вновь вокруг иона, появившегося в новой точке). Частота переменного тока ν , при которой можно ожидать возрастания электропроводности,—это величина, обратная времени релаксации

Для растворов одновалентных солей при $c = 0,001$ эффект Дебая—Фалькенгагена проявляется при частоте 109 колебаний в секунду. При больших частотах эффект релаксации исчезает. Электрофоретический эффект остается, так как ионная атмосфера не уничтожается.

Частотный эффект слабее эффекта Вина примерно в три раза. Это означает, что электрофоретический эффект в два раза сильнее эффекта релаксации.

Уравнение Онзагера количественно связывает эквивалентную электропроводность с концентрацией и позволяет вычислить электрофоретический и релаксационный эффекты:

$$\lambda_c = \lambda_\infty - (a + b \lambda_\infty) \sqrt{I},$$

где первое слагаемое в скобках характеризует электрофоретический эффект, второе слагаемое характеризует эффект релаксации; a и b зависят от заряда ионов, T , диэлектрической проницаемости растворителя D и вязкости растворителя η . Обе величины могут быть рассчитаны.

Для 1-1 валентного электролита

$$\lambda_c = \lambda_\infty - \left[\frac{8,248 \cdot 10^{-4}}{(DT)^{1/2} \eta} + \frac{8,204 \cdot 10^{-5}}{(DT)^{3/2}} \lambda_\infty \right] \sqrt{c}.$$

По виду уравнение совпадает с эмпирическим законом квадратного корня Кольрауша. Оно позволяет теоретически предсказать численное значение константы A уравнения Кольрауша. Формула Онзагера согласуется с опытными данными в той области концентраций, где приложим закон квадратного корня. При увеличении концентрации сходимость с опытом уменьшается.

Зависимость подвижности ионов от температуры

Предельная подвижность ионов, а также удельная электропроводность электролитов всегда увеличиваются с повышением температуры (в противоположность электропроводности металлов, которая уменьшается с повышением температуры). Температурный коэффициент подвижности оказывается довольно большим; при нагревании раствора на 1°C подвижность, а следовательно, и электропроводность возрастают примерно на 2%. Наибольший температурный коэффициент характерен для ионов с относительно малой подвижностью и наоборот. Наличие положительного температурного коэффициента подвижности ионов объясняется уменьшением вязкости раствора с ростом температуры.

Так как $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$,

то эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении с температурой всегда возрастает.

При конечной концентрации связь с подвижностью несколько сложнее. Для слабого электролита:

$$\Lambda = (\lambda_+ + \lambda_-) \times \alpha.$$

Если с повышением температуры подвижности ионов возрастают, то степень диссоциации может и уменьшаться, поскольку диэлектрическая проницаемость раствора при нагревании уменьшается, то есть силы взаимодействия между ионами увеличиваются. Следовательно, кривая зависимости электропроводности от температуры может иметь максимум. Аналогичное явление наблюдается и в сильных электролитах.

Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование

Электропроводность (сопротивление раствора) измеряют в электролитической ячейке, которая чаще всего представляет собой стеклянный сосуд с электродами.

Константа ячейки определяется площадью и расстоянием между электродами и зависит от формы сосуда и объема раствора:

$$A=L/S$$

Константу ячейки можно измерить, используя стандартные растворы хлорида калия, для которых известны значения удельной электропроводности при различных температурах:

$$A=\kappa R$$

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Прямую кондуктометрию используют для оценки чистоты растворителей, определения солевого состава воды, констант диссоциации, состава комплексных соединений, растворимости электролитов.

В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах удельная электропроводность – объем раствора титранта.

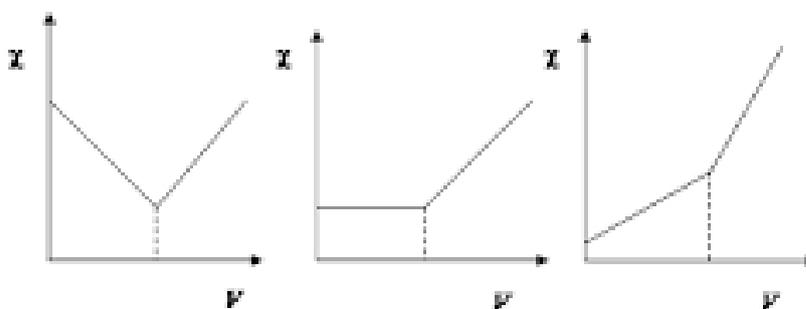


Рисунок 16. Кривые кондуктометрического титрования

Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно

возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.). Для получения излома кривой кондуктометрического титрования учитывают эффект разбавления. Для этого титруют разбавленный раствор в ячейке концентрированным раствором из бюретки. Помимо этого, следует учитывать, что присутствие посторонних электролитов дает фоновый сигнал и мешает определению.

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемостей раствора, что открывает новую возможность исследования свойств системы при титровании.

При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

Кондуктометрическое титрование используют для дифференцированного определения смесей, мутных или окрашенных растворов.

Контрольные задания

1. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии? Почему в основном используется графический путь решения? Какой вид имеет градуировочный график?
2. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии:
 - а) определение качества дистиллированной воды;
 - б) содержания натрия и калия в морской воде;
 - в) общего содержания примесей в технической серной кислоте;
 - г) общего содержания солей в минеральных водах?Ответ поясните.
3. Как находят точку эквивалентности, если на кривой титрования нет четко выраженного излома?
4. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования:
 - а) высокая точность;
 - б) высокая чувствительность;
 - в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов;

г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения;

д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

5. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора KCl равно 45,9 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см², а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

6. При кондуктометрическом титровании 5 мл раствора азотной кислоты 0,01 моль-экв/л KOH были получены следующие данные

V_{NaOH} , мл	0	1	2	4	6
λ См·м ⁻¹	1,51	1,26	1,08	0,63	1,92

Рассчитайте концентрацию кислоты по данным кондуктометрического титрования.

7. Удельная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25°C равна соответственно 425.0, 128.1 и 91.0 См·м²·моль⁻¹. Какова удельная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25°C?

8. Удельная электропроводность 4% водного раствора H₂SO₄ при 18°C равна 0.168 См·см⁻¹, плотность раствора - 1.026 г·см⁻³. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора.

9. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна 2.28·10⁻⁴ См·м⁻¹, а удельная электропроводность воды 1.16·10⁻⁴ См·м⁻¹. Рассчитать растворимость AgCl в воде при 25°C в моль·л⁻¹.

10. Какую долю общего тока переносит ион K⁺ в водном растворе KCl при 25°C?

11. Удельная электропроводность водного раствора KI равна 89.00 См·м⁻¹, а раствора KCl той же концентрации - 186.53 См·м⁻¹. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна 98.45 См·м⁻¹. Рассчитать долю KCl в растворе.

12. Рассчитать радиус иона Na⁺ по закону Стокса из его предельной подвижности в водном растворе при 25°C. Вязкость воды при 25°C равна 8.91·10⁻⁴ Па·с. Оценить предельную подвижность этого иона в глицерине, вязкость которого равна 1.49 Па·с.

13. Рассчитать удельную электропроводность 1.0·10⁻³ М водного раствора NaCl при 25°C, считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 1 см, заключенный между электродами площадью 1 см² пропускают ток силой 1 мА. Какое расстояние пройдут ионы Na⁺ и Cl⁻ за 10 минут?

14. Эквивалентная электропроводность 1.59·10⁻⁴ моль·л⁻¹ раствора уксусной кислоты при 25°C равна 12.77 См·см²·моль⁻¹. Рассчитать константу диссоциации кислоты и pH раствора.

15. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $C_2H_5NH_3OH$ при бесконечном разведении равна $232.6 \text{ См}\cdot\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$. Рассчитать константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении $16 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1.312\cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрические методы анализа известны с конца прошлого века, когда в 1889 Нернст вывел свое уравнение, а Беренд в 1883 сообщил о потенциометрическом титровании.

Потенциометрия - электрохимический метод анализа веществ, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамической активности a (концентрации) компонентов электрохимической реакции. Таким образом, аналитическим сигналом данного метода является изменение электродного потенциала в процессе титрования. За ходом анализа следят по изменению ЭДС, величина которой определяется изменением потенциала индикаторного электрода:

$$E = E_1 - E_2$$

E - электродвижущая сила (ЭДС);

E_1 и E_2 - потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциометрия относится к методам без наложения постороннего потенциала.

Зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона в анализируемом растворе описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \dots},$$

E_0 стандартный потенциал,

R -газовая постоянная,

T -абсолютная температура,

F -постоянная Фарадея,

n -число электронов, участвующих в реакции,

a, b, m, p - стехиометрические коэффициенты при компонентах реакции A, B, M, P .

Активности твердых и газообразных компонентов и растворителей принимают за единицу.

При потенциометрических измерениях составляют гальванический элемент с индикаторным электродом, потенциал которого зависит от активности хотя бы одного из компонентов электрохимической реакции, и электродом сравнения и измеряют электродвижущую силу (эдс) этого элемента.

В качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды. Тип применяемого индикаторного электрода при потенциометрическом титровании зависит от свойств титриметрической смеси и ее взаимодействия с электродом.

В потенциометрии используют гальванические элементы без переноса, когда оба электрода помещают в один и тот же исследуемый раствор, и с

переносом, когда электроды находятся в разных растворах, имеющих между собой электролитический контакт. Последний осуществляют таким образом, что растворы могут смешиваться друг с другом только путем диффузии. Обычно их разделяют пористой керамической или пластмассовой перегородкой или прочно пришлифованной стеклянной муфтой. Элементы без переноса используют в основном для измерения констант равновесия химических реакций, констант диссоциации электролитов, констант устойчивости комплексных соединений, произведений растворимости, стандартных электродных потенциалов, а также активностей и коэффициентов активности ионов. Элементы с переносом используют для определения "кажущихся" констант равновесия, активностей и коэффициентов активности ионов, а также в количественном анализе.

Различают прямую потенциометрию и потенциметрическое титрование.

Прямая потенциометрия применяется для непосредственного определения активности ионов по значению потенциала соответствующего индикаторного электрода; при этом электродный процесс должен быть обратимым. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. К прямым потенциметрическим методам относят редоксометрию, монометрию, рН-метрию, катионометрию, анионометрию.

рН-метрия - способ определения водородного показателя рН. Он основан на измерении эдс гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода, обратимо реагирующего на изменение активности ионов водорода, и электрода сравнения (насыщенного каломельного или хлорсеребряного). Последний обычно погружают в раствор электролита, который соединен с исследуемым раствором солевым мостиком - трубкой, заполненной насыщенным раствором КСl. Индикаторным может служить водородный электрод. В соответствии с уравнением $H^+ + e \rightleftharpoons 1/2 H_2$ потенциал водородного электрода $E = -0,0591 \text{pH}$ при 25°C . Водородный электрод пригоден для определения рН в интервале от 0 до 14. Для практической работы он не удобен из-за относительно сложной конструкции, довольно быстрого отравления платины, необходимости получения электролитически чистого H_2 и невозможности измерения рН в присутствии окислителей, восстановителей и ионов тяжелых металлов. Поэтому обычно применяют сурьмяный, хингидронный и стеклянный, потенциалы которых отсчитывают от потенциала стандартного водородного электрода.

Наиболее распространен стеклянный электрод, который представляет собой тонкостенный шарик из стекла (например, 72% SiO_2 , 8% CaO , 20% Na_2O), припаянный к стеклянной трубке. Внутри шарика наливают 0,1 М раствор HCl и погружают в него хлорсеребряный электрод (серебряная проволока в насыщенном растворе $AgCl$), представляющий внутренний электрод сравнения. Чувствительной к ионам H^+ является только стеклянная

мембрана на кончике электрода, которую предварительно хорошо вымачивают в 0,1 М растворе HCl. Потенциал стеклянного электрода определяется уравнением:

$$E = \text{const} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}$$

Большинство электродов не способны различать ионы H^+ и ионы Na^+ , K^+ , Li^+ при $\text{pH} > 11$, но есть электроды, дающие правильные результаты вплоть до $\text{pH} 14$. Недостаток стеклянного электрода - нестабильность во времени потенциала асимметрии (входит в величину const), обусловленного неравноценностью внешней и внутренней поверхности стеклянной мембраны. Поэтому необходимо периодически градуировать электрод по буферным растворам с известным pH . Потенциал стеклянного электрода устанавливается очень быстро, погрешность измерения pH в интервале 2-10 составляет 0,05 pH . Не мешают растворенные газы, окислители, восстановители, белки. Мешают дегидратирующие вещества, концентрированные растворы щелочей и кислот. Неправильные результаты получаются в растворах с низкой буферной емкостью, например в воде. Стеклянный электрод пригоден для измерения pH не только растворов, но и эмульсий, суспензий, паст. В зависимости от назначения его размеры варьируют в широких пределах. Есть электроды, позволяющие измерять pH весьма малых объемов ($\sim 0,02$ мл).

Для измерения pH стеклянный электрод и электрод сравнения погружают сначала в буферный раствор с известным $\text{pH}_{\text{ст}}$ и настраивают pH -метр на величину pH этого раствора. Затем электроды промывают и переносят в исследуемый раствор с pH_x ; при этом

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{ст}} + [(E_x - E_{\text{ст}})F/2,303RT]$$

E_x и $E_{\text{ст}}$ -соответствующие потенциалы стеклянного электрода

Для удобства шкалу pH -метра градуируют в единицах pH и снабжают специальным устройством для контроля температуры раствора.

Хотя измеренные pH -метром значения pH равны — $\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ только для очень разбавленных водных растворов, тем не менее эти величины служат полезной характеристикой кислотности растворов, в т.ч. и неводных. При замене воды неводным растворителем увеличивается электрическое сопротивление раствора, становится менее воспроизводимым потенциал электрода, поэтому рекомендуется рассматривать каждый растворитель как независимую систему с собственной шкалой кислотности, протяженность которой определяется величиной константы автопротолиза растворителя.

Ионометрия (катионометрия, анионометрия, монометрия) – способ определения активностей (концентраций) ионов в растворе электролита. В качестве индикаторного используются мембранные ионоселективные электроды. При использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют с помощью градуировочного графика или

методом добавок. Применение таких электродов в неводных растворах ограничено из-за неустойчивости их корпуса и мембраны к действию органических растворителей.

Продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 2-3 минут. От других физико-химических методов ионометрия отличается, прежде всего, простотой методик выполнения измерения и невысокой стоимостью измерительных приборов.

Необходима предварительная калибровка измерительного прибора – установление зависимости между потенциалом электрода и активностью или концентрацией определяемых ионов – построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика в координатах: $E - Iga_i$ ($E - Igc_i$) используют стандартные растворы с точно известными содержаниями определяемых ионов. Число растворов может быть от 3 до 5, по выбору оператора. В случае необходимости (при нарушении прямолинейности градуировочного графика) часто применяют прием последовательного разбавления исходного раствора дистиллированной водой, а затем проводят измерения для полученных растворов.

В ионометрии распространен и универсален метод постоянной ионной силы. В данном случае используют растворы потенциалоопределяющего компонента, содержащие избыток индифферентного электролита, что создает постоянную ионную силу как в стандартах, так и в исследуемых растворах. В этом случае можно использовать графическую зависимость: $E - Igc_i$.

По градуировочному графику определяют содержание потенциалоопределяющего иона, и, при необходимости, следующие электрохимические характеристики:

1 Нернстовскую область электродной функции – интервал прямолинейной зависимости потенциала от активности (концентрации) потенциалоопределяющих ионов.

2 Крутизну электродной функции – угловой коэффициент наклона градуировочного графика ($E - Iga_i$; $E - Igc_i$).

3 Предел обнаружения потенциалоопределяющего иона (c_{min}). В случае отклонения крутизны электродной функции от теоретической величины для определения c_{min} используется значение, экспериментально найденное из градуировочного графика.

Ионометрия относится к быстроразвивающимся методам. При анализе производственных объектов и сточных вод металлургического производства, в том числе для дистанционного анализа, хорошо зарекомендовали себя схемы непрерывного потенциометрического измерения концентрации ионов в потоке, которые проводят с помощью датчика проточного типа с ионоселективным и стандартным электродами. Информация о содержании анализируемых веществ поступает с датчика в виде электрических сигналов, которые передаются на соответствующий исполнительный механизм и, тем самым, можно влиять на ход технологических процессов с целью их регулирования.

В аналитическом контроле металлургического производства ионометрический метод анализа широко применяют для определения фтора в сточных водах и сернокислых электролитах, в рудах и продуктах их переработки, для определения ионов натрия в солях тугоплавких металлов, а также для определения кислорода в металле.

Прямая редокс-метрия – измерение стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Методом прямой потенциометрии с использованием металлических электродов изучают механизм и кинетику реакций осаждения и комплексообразования.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого раствора не меняется. При этом, как правило, не требуется предварительного отделения определяемого вещества. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технологических процессов.

Потенциометрическое титрование может быть прямым и дифференциальным. С его помощью определяют широкий круг веществ в водных и неводных средах. В этих методах регистрируют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования исследуемого раствора стандартным раствором реагента в зависимости от объема последнего.

Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) электродного потенциала E , обусловленное заменой одной электрохимической реакции другой с соответствующим изменением E_0 .

Для определения компонентов обратимых систем, когда на электродах устанавливаются равновесные значения потенциалов, потенциометрическое титрование проводят при силе тока $I = 0$.

В случае необратимых электродных процессов исследуемый раствор титруют с одним или двумя поляризованными электродами, т.е. при контролируемой силе тока. В этом случае потенциал устанавливается быстро и расширяется круг используемых титрантов и определяемых соединений.

Потенциометрическое титрование можно проводить автоматически до заданного значения потенциала, кривые титрования записывают как в интегральной, так и в дифференциальной форме. По этим кривым можно определять "кажущиеся" константы равновесия различных процессов. Для нахождения точки эквивалентности чаще всего строят дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$. На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$. Объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему (т. е. $\Delta^2 E/\Delta V^2$) равна нулю. Эти вычисления несложны, если вблизи точки эквивалентности добавляют равные порции раствора реагента. Эта функция должна

обратиться в нуль в некоторой точке между двумя объемами, где происходит перемена знака. Соответствующий этой точке объем получают интерполированием. Другие способы обнаружения конечной точки включают титрование до теоретически рассчитанного значения потенциала электрода или, лучше, до потенциала, эмпирически установленного при титровании стандартных растворов.

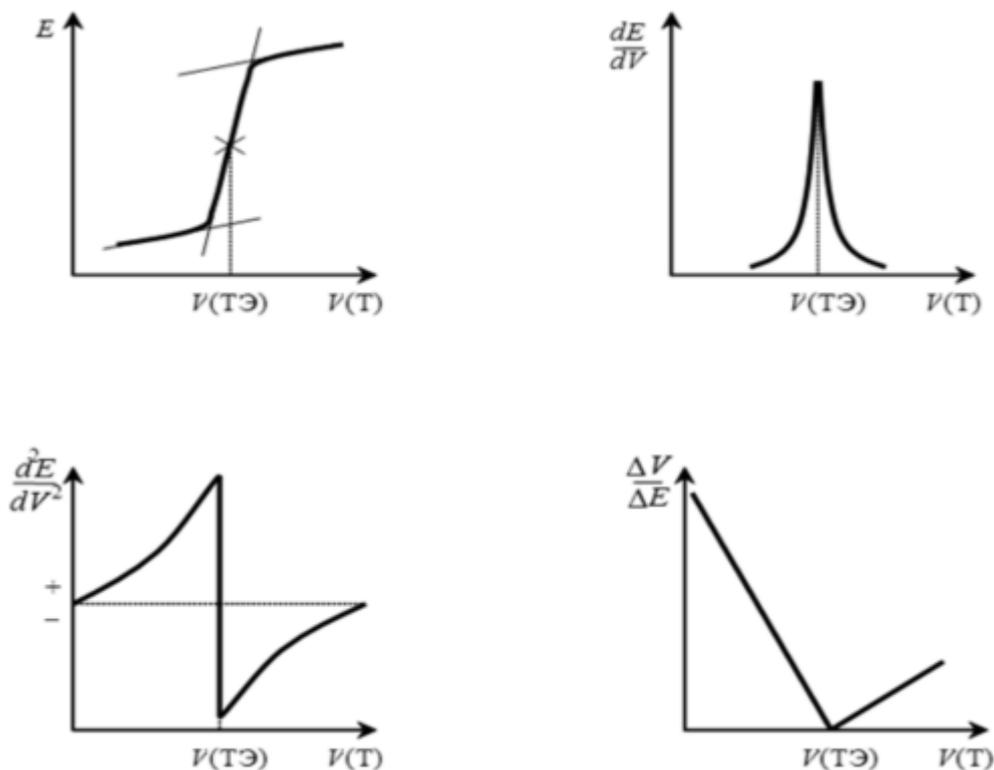


Рисунок 17 Кривые потенциометрического титрования

Для проведения дифференциального титрования требуются два идентичных индикаторных электрода, один из которых экранирован от массы раствора.

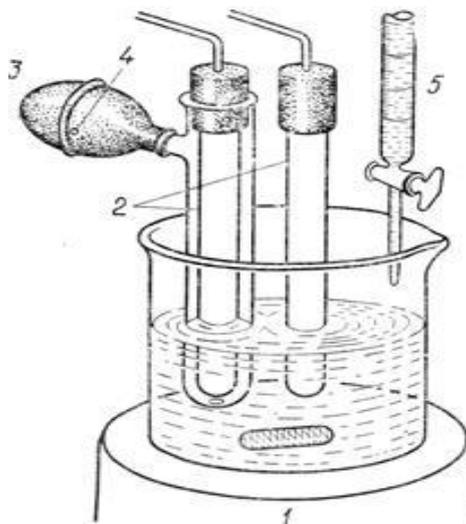


Рисунок 18 Установка для дифференциального потенциометрического титрования

- 1 – магнитная мешалка;
- 2 – идентичные индикаторные электроды;
- 3 – резиновая груша;
- 4 – отверстие;
- 5 – бюретка.

Один из электродов помещен в пробирку с боковым смесителем. Контакт с массой раствора осуществляется через маленькое отверстие (~1 мм) в дне пробирки. Вследствие этого состав раствора, окружающего экранированный электрод, после добавления титранта к основной массе раствора будет изменяться постепенно. Различие в составе растворов приводит к появлению разности потенциалов ΔE между электродами. После каждого измерения потенциала раствор гомогенизируют, сжимая в течение некоторого времени резиновую грушу, и поэтому ΔE опять становится равной нулю. Если объем раствора в пробирке, экранирующей электрод, будет небольшим (скажем, 1 – 5 мл), то ошибка, возникающая из-за того, что последняя порция титранта не сможет прореагировать с этой частью раствора, будет пренебрежимо мала.

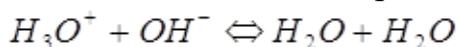
Для окислительно-восстановительного титрования можно использовать два проволочных платиновых электрода, один из которых помещен в обычный медицинский шприц.

Главное достоинство метода дифференциального титрования состоит в отсутствии электрода сравнения и солевого мостика. В конечной точке обычно наблюдается четко выраженный максимум.

Потенциометрическое титрование проводят с использованием различных реакций: кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействий, осаждения и комплексообразования.

Кислотно-основное титрование используют для нахождения концентраций сильных кислот и оснований, слабых кислот и их солей во всех случаях, когда использование цветных индикаторов затруднено.

Кислотно-основное титрование получило также название ацидиметрии и алкалиметрии. В основе этих методов лежат протолитические реакции:



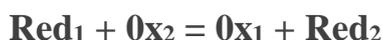
Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей хлороводородную (HCl) и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживается два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования HCl, второй скачок наблюдается при титровании уксусной кислоты. Также несколько скачков имеют кривые титрования многоосновных кислот, константы диссоциации которых существенно различаются (хромовая, фосфорная и др.).

Потенциометрическое кислотно-основное титрование особенно удобно при анализе смесей кислот или многоосновных кислот (оснований), поскольку оно часто позволяет достичь разделения конечных точек

титрования. Из кривых потенциометрического титрования можно также определить приближенные значения констант диссоциации реагирующих веществ:

$$K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(A^-)}{a(HA)} = \frac{a(H_3O^+) \cdot [A^-] \cdot f(A^-)}{[HA] \cdot f(HA)}$$

Потенциометрическое окислительно-восстановительное титрование (редокс-методы, оксидиметрия) основано на использовании реакций с переносом электронов - окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или редокс-метрия, - это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red₁ к акцептору (окислителю) Ox₂:



Восстановленная форма одного вещества Red₁, отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox₁ того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару Ox₁ | Red₁.

Окисленная форма Ox₂ второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red₂ того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару Ox₂ | Red₂.

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от активностей окисленной и восстановленной форм вещества.

Чем выше ОВ потенциал редокс-пары Ox₂ | Red₂, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red₁ можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox₂. Поэтому в редокс-метрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре). Напротив, если определяемые вещества - окислители Ox₂, то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ, редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение.

Редокс-потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}] \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \gamma_{\text{red}}}$$

E₀ - стандартный потенциал редокс-системы;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К);

T - абсолютная температура, К;

F - постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;

n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

a_{ox}, a_{red} - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

[ox], [red] - их молярные концентрации;

γ_{ox}, γ_{red} - коэффициенты активности.

$E = E_0$ при $a_{ox} = a_{red} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя $T = 298,15$ и числовые значения констант в уравнение, получаем для $25\text{ }^\circ\text{C}$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}}$$

Потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода - это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода.

$$E'_0 = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

Величину E'_0 называют формальным потенциалом. Он характеризует систему, в которой концентрации (а не активности) всех участников равны 1,0 моль/л. Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности, т.е. зависит от ионной силы раствора. Если коэффициент активности равен 1, то $E'_0 = E_0$, т.е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной.

Современная редокс-метрия (оксидиметрия) разделяется на ряд методов: иодометрия, перманганатометрия, хроматометрия, броматометрия и др. Применение потенциометрии для установления точки эквивалентности значительно расширяет область редокс-метрических определений. Число методов оксидиметрии продолжает увеличиваться за счет применения новых реагентов: калия гексацианоферриата, аскорбиновой кислоты, ацетада свинца (IV), гипогалогенидов и др. Широко применяется для анализа неорганических и органических веществ и является наиболее распространенным видом титриметрических определений. Редокс-методы - важнейшие фармакопейные методы количественного анализа.

В методах кислотно-основного титрования в качестве индикаторного можно использовать любой электрод, обратимый к ионам H^+ (водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный). Окислительно-восстановительное титрование проводят с электродами из благородных металлов. В методах осадительного и комплексометрического титрования индикаторный (ионоселективный или металлический) электрод должен быть обратимым относительно одного из ионов, участвующих в реакции. Чаще всего в

кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод, в окислительно-восстановительном - инертный (платиновый) электрод или электрод, обратимый по отношению к одному из ионов, содержащихся в титриметрической смеси; в осадительном – серебряный электрод; в комплексонометрическом - металлический электрод, обратимый к титруемому иону металла.

Главной особенностью потенциометрического титрования есть использование различных видов электродов от выбора которых напрямую зависит точность проведенных исследований. Поэтому при проведении титрования надо учитывать некоторые особенности электродов:

если есть возможность выбора – предпочтение следует отдавать электродам с наименьшим электрическим сопротивлением, т.к. это позволит снизить электростатические наводки и сделать измерения более точными, быстрыми и комфортными;

при анализе щелочных растворов с высоким содержанием ионов натрия следует применять высокоомные электроды;

для анализа растворов имеющих повышенную температуру ($>50^{\circ}\text{C}$) предпочтительны высокоомные электроды, т.к. в этих условиях их сопротивление значительно снижается, и они приобретают все положительные свойства низкоомных электродов, но при этом имеют более широкий диапазон измерений и больший ресурс работы.

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с титриметрическими методами, в которых применяют химические индикаторы:

объективность и точность в установлении конечной точки титрования,
низкая граница определяемых концентраций,
возможность титрования мутных и окрашенных растворов,
возможность дифференцированного (раздельного) определения компонентов смесей из одной порции раствора, если соответствующие E_0 достаточно различаются.

Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения.

Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удастся, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д.

Использование неводных растворителей дает возможность проводить анализ веществ, которые разлагаются водой, или нестойки в ней, или нерастворимы в воде. Например, определение содержания хлороводородной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Используя необходимый растворитель можно изменить силу электролита и найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются.

Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

Потенциометрические методы анализа широко используют для автоматизации контроля технологических процессов в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности, в медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

Контрольные задания

1. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.
2. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Укажите требования, которые к ним предъявляются.
3. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обуславливается выбор координат?
4. Назовите соответствующие пары электродов и приведите примеры потенциометрического титрования с использованием:
 - а) реакций кислотно-основного взаимодействия;
 - б) реакций осаждения;
 - в) реакций комплексообразования;
 - г) реакций окисления-восстановления.Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны?
5. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор соли меди с концентрацией Cu^{2+} равной 0,5 моль/л; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$.
6. Рассчитайте концентрацию нитрата магния в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 10,0 мл раствора 0,01 моль-экв/л раствором были получены следующие данные:

$V(\text{мл})$	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
$E(\text{мВ})$	730	710	686	555	510

7. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н. растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25° С.
8. Разность потенциалов между водородным электродом и насыщенным каломельным электродом, погруженным в раствор, составляет 0,435 в при 25° С. Определить рН раствора.
9. К 0,05 н. раствору нитрата свинца добавлено эквивалентное количество иодида калия. Вычислить потенциал свинцового электрода относительно нормального каломельного электрода, если температура опыта 30° С.
10. Вычислить потенциал при титровании 0,05 н. раствора фенола 0,1 н. раствором КОН в точке эквивалентности и в точке, когда оттитровано 50% фенола. В качестве индикаторного электрода использовали хингидронный электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный. Температура опыта 18°С.
11. Построить кривую изменения потенциалов при 20° С в процессе титрования 200 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 1 н. раствором бромата калия.
12. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрации хлоридов 100, 150 и 200 мкг/л составило соответственно 3,0; 4,2 и 5,8 мв. Определить концентрацию хлоридов, если изменение потенциала электрода составляет 6,2 мв.
13. Вычислить потенциал медного электрода в растворе, содержащем 24,2 г кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл раствора, относительно 0,1 н. хлорсеребряного электрода при 20° С.
14. Сколько 0,1 н. раствора NaOH надо прилить к 100 мл 0,05 н. раствора сульфата никеля, чтобы потенциал никелевого электрода в этом растворе при 20° С изменился на 20 мв?
15. При потенциометрическом титровании «одноименным» раствором (методом добавок) к 50 мл раствора HCl добавили 2,5 мл 0,01 н. раствора HCl. Величина потенциала хингидронного электрода при этом увеличилась с 200 до 259,1 мв при 25° С. Определить нормальность соляной кислоты.
16. Вычислить концентрацию ионов серебра над осадком и объем избытка 0,1 н. раствора хлорида калия, если при титровании 100 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра потенциал серебряного электрода относительно водородного электрода стал 0,418 в при 20° С. Изменение объема раствора не учитывать.
17. Построить кривую титрования хлорида и иодидна 0,1 н. раствором нитрата серебра при 20° С, если раствор приготовлен из навески образца 5,6750 г, содержащего 50% хлорид-ионов и 25%; иодид-ионов. Начальный объем раствора 50 мл.

18. Построить дифференциальную кривую по-тенциометрического титрования 50 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 н. раствором KBrO_3 при 20°C .
19. Электродвижущая сила элемента $\text{Ag}|\text{AgCl}$ в 0,1 н. соляной кислоте | насыщенный раствор $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | Ni при 20°C равна 659 мв. Определить константу равновесия (ПР) гидроксида никеля.
20. При потенциометрическом титровании раствора азотсодержащих соединений хлорной кислотой в среде этилметилкетона на кривой титрования получены следующие скачки титрования: пиперидин — 500 мв, метилбензимидазол — 250 мв, 3,5-диметилпиразол — 100 мв, акридин — 150 мв, пиридин — 120 мв. Что можно сказать о силе данных оснований в среде метилэтилкетона? Какой вид будет иметь кривая титрования хлорной кислотой смеси пиперидина, метилбензимидазола и 3,5-диметилпиразола?

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

1. Теоретические основы метода
2. Полярография
3. Инверсионная вольтамперометрия
4. Амперометрическое титрование

Теоретические основы метода

Вольтамперометрический метод анализа основан на изучении поляризационных кривых (вольтамперограмм), выражающих зависимость силы тока, протекающего через раствор от величины приложенного к электродам напряжения.

Вольтамперометрия представляет собой совокупность электрохимических методов исследования и анализа, основанных на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погруженного в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на котором реагирует исследуемое электрохимически активное (электроактивное) вещество.

Поляризационные кривые (вольтамперограммы), получают в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.

В ячейку помещают помимо индикаторного вспомогательный электрод со значительно большей поверхностью, чтобы при прохождении тока его потенциал практически не менялся (неполяризующийся электрод). В анализируемый раствор вводят в большой концентрации индифферентный электролит (фон), чтобы, во-первых, уменьшить величину сопротивления и, во-вторых, исключить миграционный ток, вызываемый действием электрического поля на электроактивные вещества (устаревшее - депольаризаторы). При низких концентрациях этих веществ омическое падение напряжения в растворе очень мало. Для полной компенсации омического падения напряжения применяют потенциостатирование и трехэлектродные ячейки, содержащие дополнительно электрод сравнения.

В качестве индикаторных микроэлектродов используют стационарные и вращающиеся - из металла (ртуть, серебро, золото, платина), углеродных материалов (например, графит), а также капающие электроды (из ртути, амальгам галлия). Последние представляют собой капилляры, из которых по каплям вытекает жидкий металл.

Вольтамперограммы при этом имеют вид первой производной обычной вольтамперометрической волны. Высота пика на них пропорциональна концентрации электроактивного вещества, а потенциал пика служит для идентификации этого вещества по справочным данным. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на

микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса.

Пики различных электроактивных веществ, как правило, лучше разрешаются, чем соответствующие вольтамперометрические волны, причем высота пика в случае необратимой электрохимической реакции в 5-20 раз меньше высоты пика в случае обратимой реакции, что также обуславливает повышенную разрешающую способность этих вариантов вольтамперометрии. Например, необратимо восстанавливающийся кислород практически не мешает определению многих электроактивных веществ методом переменноточковой вольтамперометрии. Пики на переменноточковых вольтамперограммах отражают не только электрохимические реакции электроактивных веществ, но и процессы адсорбции - десорбции неэлектроактивных веществ на поверхности электрода (пики нефаррадеевского адмиттанса, устаревшее - тенсамметрические пики).

Достоинства вольтамперометрии:

- используется для определения малых количеств неорганических и органических веществ;
- разработаны методики количественного полярографического определения практически всех катионов металлов, ряда анионов (бромат-, иодат-, нитрат-, перманганат-ионов), органических соединений различных классов;
- обладает высокой чувствительностью (до 10^{-5} – 10^{-6} моль/л); селективностью; хорошей воспроизводимостью результатов (до ~2%);
- позволяет анализировать смеси веществ без их разделения, окрашенные растворы, небольшие объемы растворов (1 мл);
- автоматизировать проведение анализа.

Недостатки метода:

- токсичность ртути, ее довольно легкая окисляемость в присутствии веществ-окислителей (при полярографии);
- относительная сложность используемой аппаратуры.

Полярография

При полярографическом методе анализа, введенном в науку в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским, исследуемый раствор подвергают электролизу с капаящим ртутным катодом при непрерывно возрастающем напряжении. Электролиз проводится в особом приборе — полярографе, автоматически записывающем так называемую вольт-амперную кривую или полярограмму, показывающую ход изменения силы тока, проходящего через раствор, с изменением напряжения. Эта кривая позволяет не только качественно, но и количественно определять присутствующие в растворе катионы.

Если раствор содержит в достаточно большом количестве электролит, катионы которого способны восстанавливаться при значительно более отрицательном потенциале, чем подлежащий определению катион, содержащийся в малой концентрации, то в процессе электролиза в переносе электричества в растворе участвуют в основном катионы электролита, а

определяемые катионы подходят к электроду практически за счет диффузии. В этом случае полярограмма имеет вид S-образной кривой.

При небольшом потенциале катода сила тока сначала медленно увеличивается с возрастанием потенциала – это так называемый остаточный ток, его значение имеет порядок 10^{-7} А. Кривая показывает, что до тех пор, пока приложенное напряжение не достигло некоторой определенной величины, сила тока остается постоянной, весьма близкой к нулю (остаточный ток). Но как только напряжение превысит эту величину, сила тока очень быстро возрастает с увеличением напряжения, и кривая круто поднимается вверх. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, определяемый диффузией, и сила тока резко возрастает, а затем становится постоянной – это предельный диффузионный ток. Кривая переходит в прямую, параллельную оси абсцисс (предельный или диффузионный ток). Таким образом, вольт-амперная кривая имеет ступенчатый характер и называется «полярографической волной».

Потенциал, при котором начинается крутой подъем кривой, зависит от концентрации восстанавливаемого иона и от способов, измерения, поэтому для характеристики анализируемого вещества она не может быть использована.

Полярограмма - зависимость силы тока от величины приложенного напряжения на электроды. При этом методе не происходит физического разделения смеси на отдельные компоненты. Так как поверхность ртутного каплющего электрода непрерывно обновляется, что позволяет получать полярограммы и проводить анализ с высокой воспроизводимостью результатов.

Зависимость тока I от приложенного напряжения E при обратимом электродном процессе передается уравнением полярографической волны:

$$E = E_{1/2} + (R T / n F) \ln (I_d - I) / I$$

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны,

I_d – диффузионный ток.

При $I = I_d / 2$:

$$E = E_{1/2}$$

Это соотношение показывает независимость потенциала полуволны от тока и, следовательно, от концентрации восстанавливаемого иона. Потенциал полуволны является, таким образом, качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.

Количественный полярографический анализ основан на уравнении Ильковича, которое связывает диффузионный ток I_d с концентрацией иона c и рядом других величин:

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

z - заряд иона;

D – коэффициент диффузии;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг;

t – время образования капли (периода капания), с.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования D , m , и t постоянны, поэтому:

$$I_d = k c$$

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения установлена вполне надежно, часто используют менее трудоемкий метод стандартных растворов. Так же широко распространен в количественной полярографии и метод добавок.

Прямое определение возможно лишь при наличии веществ, способных восстанавливаться на РКЭ: ионы металлов, органические соединения, содержащие нитрогруппы, карбонильные соединения, пероксиды, дисульфиды, и т. д. Это несколько ограничивает возможности метода, однако при определении полярографических активных соединений позволяет достичь высокой селективности определения без предварительного разделения сложных смесей на отдельные компоненты.

Основные типы полярографии - постоянно-токовая (классическая) и переменного-токовая. Последняя имеет различные названия (подразделы): в зависимости от формы амплитуды переменного тока - квадратно-волновая, трапецеидальная и др.; в зависимости от полярности электрода, который используют как индикаторный, - катодная (восстановления) или анодная (окисления). Иногда ее называют вольтамперометрия. В анодной полярографии в отличие от катодной используют только твердый электрод (например, графитовый).

Количественный полярографический анализ основан на измерении диффузионного тока I_d как функции концентрации определяемого полярографически активного вещества-деполяризатора в полярографируемом растворе.

При анализе получаемых полярограмм концентрацию определяемого вещества находят методами градуировочного графика, добавок стандарта, стандартных растворов.

Наиболее широко в количественном полярографическом анализе применяется *метод градуировочного графика* на основе уравнения. По этому методу готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию с определяемого вещества.

Проводят полярографирование каждого раствора (после продувания через него тока инертного газа) в одинаковых условиях, получают

полярограммы и находят значения $E_{1/2}$ (одинаковые для всех растворов) и диффузионного тока I_d (разные для всех растворов). По полученным данным строят градуировочный график в координатах $I_d - c$, представляющий собой обычно прямую линию в соответствии с уравнением Ильковича. Затем проводят полярографирование анализируемого раствора с неизвестной концентрацией c_x определяемого вещества, получают полярограмму, измеряют величину диффузионного тока $I_d(x)$ и по градуировочному графику находят концентрацию c_x .

Широко распространен в количественной полярографии **метод добавок стандарта**.

Пусть при полярографировании исследуемого раствора сила диффузионного тока равна

$$I_x = k c_x.$$

Добавим к этому раствору известное количество стандартного раствора $c_{ст}$ и снова определим диффузионный ток:

$$I_{x+ст} = k(c_x + c_{ст})$$

При почленном делении получаем:

$$I_x / I_{x+ст} = c_x / c_x + c_{ст},$$

$$\text{откуда } c_x = c_{ст} I_x / I_{x+ст} - I_x.$$

По этому соотношению находим концентрацию анализируемого раствора.

Можно использовать также графический метод. В этом случае полученные данные наносят на график зависимости $I_{x+ст}$ от $c_{ст}$.

При $I_{x+ст}=0$, как показывает уравнение, $c_x = -c_{ст}$, т.е. при экстраполяции прямая на этом графике при $I_{x+ст}=0$ отсекает на оси абсцисс величину, равную концентрации определяемого вещества.

В методе добавок автоматически учитывается влияние фона и так называемых третьих компонентов, что является важным достоинством метода, позволяющим применить его при анализе сложных смесей. Если в анализируемом растворе присутствует несколько веществ, восстанавливающихся на ртутном катоде, на полярограмме, как уже отмечалось, появится несколько волн.

По величине потенциала полуволны определяют качественный состав, а по силе диффузионного тока - концентрацию каждого из компонентов.

Метод стандартных растворов. В одинаковых условиях проводят полярографирование двух растворов: анализируемого раствора с неизвестной концентрацией c_x и стандартного раствора с точно известной концентрацией $c_{ст}$ определяемого вещества. На полученных полярограммах находят высоты

полярнографических волн h_x и $h_{ст}$, отвечающие диффузионному току при концентрациях соответственно c_x и $c_{ст}$.

$$h_x/h_{ст} = c_x/c_{ст}, c_x = h_x c_{ст} / h_{ст}$$

c_x - концентрация стандартного раствора;

h_x и $h_{ст}$ - высота волны при полярнографировании соответственно анализируемого и стандартного растворов.

Стандартный раствор готовят так, чтобы его концентрация была бы как можно ближе к концентрации определяемого раствора. При этом условии ошибка определения минимизируется. Метод применим только в условиях строгой стандартизации условий полярнографирования

Инверсионная вольтамперометрия

Для фазового и элементного анализа твердых тел используют инверсионную вольтамперометрию с электроактивными угольными электродами (так называемую минерально-угольными пастовыми электродами). Их готовят из смеси угольного порошка, исследуемого порошкообразного вещества и инертного связующего, например вазелинового масла. Разработан вариант этого метода, который дает возможность проводить анализ и определять толщину металлических покрытий. В этом случае используют специальное устройство (прижимная ячейка), позволяющее регистрировать вольтамперограмму, пользуясь каплей фоновой электролита, нанесенного на исследуемую поверхность.

Диапазоны измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди при использовании инверсионной вольтамперометрии позволяют решать широкий круг задач

В качестве рабочих (индикаторных) электродов применяются амальгамные электроды; в качестве электродов сравнения и вспомогательных электродов - хлорсеребряные электроды.

Инверсионная вольтамперометрия – современный высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биологических, медицинских, фармацевтических и других объектов. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии чаще всего решают проблему определения следов тяжелых металлов в водах и биологических материалах. Так, например, вольтамперометрические методики одновременного определения Cu , Cd и Pb , а также Zn и Pb или Tl в питьевой воде включены в ряд международных стандартов. Важным достоинством вольтамперометрии является возможность идентифицировать формы нахождения ионов металлов в водах. Это позволяет оценивать качество воды, так как разные химические формы существования металлов обладают разной степенью токсичности. Из органических веществ можно определять соединения, обладающие группами, способными к восстановлению. Для ряда элементов метод конкурентоспособен со многими спектральными методами.

Инверсионная вольтамперометрия является одним из вариантов электрохимических методов анализа, основанных на предварительном концентрировании определяемого компонента. Предварительное концентрирование осуществляется за счет перевода определяемого компонента из большого объема раствора с малой концентрацией на поверхность или в малый объем электрода. Перевод определяемого компонента из раствора на поверхность или в объем электрода может быть осуществлен за счет протекания соответствующей электрохимической реакции или за счет процесса адсорбции. После накопления на поверхности или в объеме электрода определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению (восстановлению или окислению), причем этот процесс можно проводить в разных режимах.

Существенными преимуществами инверсионных электрохимических методов перед другими методами определения следовых количеств неорганических и органических веществ в растворах являются:

возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;

возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов.

низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10^{-9} - 10^{-10} М;

высокая селективности хорошие метрологические характеристики методик на их основе;

легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;

относительная простота и сравнительная дешевизна приборов.

Электрохимическая ячейка в ИВА представляет собой трехэлектродную ячейку. Она состоит из электрода сравнения, индикаторного (рабочего) электрода и вспомогательного, служащего токоотводом от индикаторного электрода. Поскольку площадь поверхности индикаторного электрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на нем во много раз больше, поэтому при включении развертки он поляризуется. К материалу индикаторного электрода предъявляются достаточно высокие требования:

- ✓ электрохимическая инертность в широкой области потенциалов;
- ✓ высокие значения перенапряжения выделения кислорода и водорода;
- ✓ низкие значения остаточного тока и омического сопротивления;
- ✓ возможность простой регенерации поверхности.

Рабочие электроды в инверсионном электрохимическом анализе служат как для накопления определяемого вещества из раствора, так и для исследования процесса растворения. Высота пика окисления зависит от количества осажденного на электроде вещества и является функцией множества параметров. Чтобы установить корреляцию между высотой пика и

исходной концентрацией определяемого вещества в растворе, доля вещества, выделяемого на электроде должна быть постоянна во всех сравниваемых случаях. Этого можно достичь, поддерживая постоянным время электролиза, потенциал накопления и параметры электродной поверхности (материал, площадь, способ предварительной подготовки поверхности электрода).

1) Ртутные электроды

В инверсионных определениях часто применяются стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля) и пленочные ртутные электроды на подложке из стеклоуглерода. Это обусловлено выгодными электрохимическими свойствами и, особенно, широкой катодной областью рабочих потенциалов. Ртутный электрод вследствие высокого перенапряжения разряда ионов водорода можно использовать в области высоких отрицательных потенциалов. В области же анодных потенциалов применение ртутного электрода ограничено потенциалом окисления металлической ртути. В связи с этим их широко применяют при определении мышьяка методом катодной ИВА.

Как уже ранее указывалось, ртутные электроды для определения мышьяка применяются в методе КИВА, когда измеряется катодный ток растворения мышьяка.

2) Твёрдые электроды

В инверсионном анализе с твердыми электродами используют прежде всего две группы электродов:

электроды из благородных металлов;

электроды из различных сортов графита.

Индикаторные электроды из платины и графита отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется. На этих электродах разряд ионов водорода протекает значительно легче, поэтому область поляризации ограничена значительно более низкими отрицательными потенциалами. Таким образом, твёрдые электроды используются в основном для измерений в области положительных потенциалов, где ртуть уже растворяется.

Поверхностные свойства Pt, Au, прежде всего это касается относительно лёгкого образования на поверхности оксидов, являются причиной осложнения при электроосаждении и растворении плёнок металлов или их малорастворимых соединений.

Пористые угольные или графитовые материалы принципиально нельзя использовать в электрохимическом инверсионном анализе без предварительной подготовки (диффузия раствора в поры, восстановление кислорода в порах, большой емкостной ток). Поэтому используют импрегнированные электроды (электроды из спектрального графита или углерода, пропитанные подходящим наполнителем, в качестве которого чаще всего используют парафин, полиэтилен, подходящие смолы). Также используются угольные пастовые электроды, главное преимущество которых

– легкость воспроизведения поверхности. Электроды из пиролитического графита и стеклоуглерода не требуют никакой подготовки (пропитки). Наиболее часто они используются в виде стационарного или вращающегося диска.

В электрохимическом инверсионном анализе для определения As, Hg, Se, Cu, Sb, относящихся к группе электроположительных элементов, наиболее часто используют электроды из золота. Мышьяк относится к числу элементов, для концентрирования которых на поверхности твердого электрода необходимо наличие вспомогательного элемента, например золота. Оно облегчает выделение мышьяка на поверхности электрода за счет образования интерметаллических соединений. Широкое применение нашли золото-пленочный и золотой вращающийся дисковый электрод, последний очень прост в обращении и обладает лучшей воспроизводимостью, но немногим уступает в пределах обнаружения золото-пленочным электродам.

3) Модифицированные электроды

Использование золотого или углеродсодержащего электрода, покрытого пленкой золота, несмотря на все его достоинства, связано с некоторыми трудностями:

невозможность электрохимического определения электроположительного элемента без предварительной активации поверхности, включающей стадии ее механической и электрохимической обработки.

возникновение «сильных» взаимодействий между материалом электрода и определяемым элементом, делающих необходимой регенерацию поверхности электрода.

Эти проблемы можно решить, используя электроды, изготовленные по технологии трафаретной печати (screen- printing technology). В английском языке такие электроды называются «screen- printed» или «thick-film electrodes», что в переводе означает толстопленочные, так как технология трафаретной печати позволяет получать только плёнки толщиной более 20 мкм (толстые). Обычно толстоплёночный электрод состоит из полимерной или керамической неэлектропроводной подложки, на которую наносят в виде полоски электропроводящую пасту или чернила, содержащие частицы графита или благородного металла, например, золота или серебра. Для выделения рабочей части поверхность сверху электрода покрывают изоляционным слоем (чернилами, содержащими вещества – диэлектрики, в основном, силикат магния).

Амперометрическое титрование

Особое место среди вольтамперометрических методов занимает амперометрическое титрование.

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность полярографического метода анализа.

Амперометрическое титрование проводится следующим образом: часть исследуемого раствора помещают в электролизер, снабженный индикаторным электродом и электродом сравнения. Между электродами

устанавливают напряжение на 0,3 – 0,5 В больше потенциала полуволны (или редокс-потенциала) исследуемого вещества и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают показания гальванометра, на основании результатов строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс – объем титранта. Точка перегиба соответствует объему титранта в точке эквивалентности. Содержание определяемого вещества вычисляют по объему титранта, израсходованному в точке эквивалентности. Концентрация титранта должна превышать концентрацию раствора титруемого вещества в 10-15 раз.

При амперометрическом титровании индикаторными электродами могут быть ртутный капельный электрод, платиновый вращающийся и другие электроды. В качестве электродов сравнения применяют насыщенный каломельный, хлорсеребряный и другие электроды.

Вид кривой амперометрического титрования будет зависеть от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию и при каком потенциале ведется титрование. Сама реакция титрования, естественно, будет протекать независимо от этих условий.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале, отвечающем области диффузионного тока. Обычно титруют при потенциале на 0,2-0,3В более отрицательном, чем потенциал полуволны полярографически активного соединения.

Полярографическая установка служит для получения полярограмм, т.е. кривых зависимости силы тока, протекающего через раствор, от потенциала, приложенного к рабочему электроду. Прибор состоит из трех основных узлов: электролитической ячейки с рабочим электродом и электродом сравнения, источника напряжения для поляризации рабочего электрода и устройства для регистрации тока. В качестве неполяризующегося электрода сравнения используется слой ртути на дне ячейки. Применяются также и другие электроды сравнения: каломельный, ртутно-сульфатный, хлорсеребряный и др. Рабочим электродом может быть также твердый микроэлектрод, изготавливаемый из платины, золота, графита и других материалов.

Установка для амперометрического титрования может быть собрана на основе любого полярографа. Обычно для этой цели используется самая простая полярографическая установка. При этом рабочим может быть как ртутный капаящий, так и твердый микроэлектрод. В качестве источников тока могут применяться аккумуляторные батареи и различные выпрямительные устройства. В комплект установки для титрования входят также микробюретка и магнитная мешалка.

Контрольные задания

1. Какой ток называется предельным (диффузионным)?
2. Какие требования предъявляются к индикаторным электродам в полярографии?
3. Для чего необходим в полярографии фоновый электролит?

4. Какова сущность и теоретические основы амперометрического титрования?
5. При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:
- | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| $C_{Zn^{2+}}$, % | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 |
| h , мм | 8,0 | 14,0 | 22,0 | 28,0 | 37,0 |
- Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны (h) раствора 25,0 мм.
6. Определите содержание (г) Fe^{2+} в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором 0,01 моль-экв/л $K_2Cr_2O_7$ с титром по Fe^{2+} $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл получены следующие результаты:
- | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_{K_2Cr_2O_7}$, мл | 0,00 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 |
| I , мкА | 120 | 80 | 60 | 40 | 20 | 10 | 10 | 10 |
7. Навеску 0,1 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 25 мл и разбавили 5 мл раствора фона до 25 мл. При полярографировании высота волны меди оказалась равной 37,5 мм. Вычислить содержание меди в образце (в %), если при полярографировании 0,5 мл стандартного раствора, содержащего медь, с титром 0,000064 г/мл в 25 мл фона была получена волна высотой 30,0 мм.
8. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка была 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка 0,000256 г-ион/л высота волны увеличилась до 41,5 мм. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в моль/л).
9. 1,8 в. Какой потенциал следует предпочесть при определении меди в отсутствие мешающих катионов? Какой потенциал следует предпочесть в присутствии цинка, если i/j для цинка в этих же условиях равен -1,50 в?

КУЛОНОМЕТРИЯ

В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея.

1. Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея $F=96500$ Кл/моль.

$$M = (Q / F) M / n$$

Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n

M – молярная масса вещества;

N – число электронов, участвующих в электродной реакции).

$$Q = I \cdot t,$$

I – сила тока, А (ампер);

T – время электролиза, с (секунда).

Ясно, что применение этой формулы требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

В методах прямой кулонометрии электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество.

В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом.

Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия) и постоянной силе тока (амперостатическая кулонометрия).

В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают

по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его заранее готовят по точной навеске или стандартизуют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. Различные восстановители могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из $MnSO_4$ в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромида калия в соляной кислоте.

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит индикаторную систему для определения конца титрования.

Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования (к.т.т.). Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации).

Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта.

Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы.

Контрольные задания

1. В чем различие методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?
2. По какому закону изменяется сила тока в ходе прямого кулонометрического определения? Приведите примеры прямых кулонометрических определений.

3. На полное восстановление цинка в кулонометрии понадобилось 26 мин при силе тока 100 мА. Определить содержание (г) и концентрацию (моль/л) цинка в растворе, если на кулонометрический анализ было взято 10 мл раствора.
4. На кулонометрическое титрование 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось 22 мин при силе тока 300 мА. Определить количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
5. При кулонометрическом определении пикриновой кислоты на титрование выделившегося в кулонометре иода потребовалось 11,5 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Определить содержание пикриновой кислоты в растворе, если в восстановлении ее принимает участие 18 электронов.
6. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянном токе 10 ма. Точка эквивалентности при титровании 5 мл исследуемого раствора достигается за 3 мин 10 сек. Рассчитать титр исследуемого раствора HCl по NaOH .
7. Из раствора соли серебра полностью выделяется серебро при электролизе в течение 30 мин, если ток равен 3 а. Какой ток необходим, чтобы исходная концентрация раствора уменьшилась вдвое в течение 10 мин?
8. Медь, содержащую примеси висмута, выделяют электролизом из 1 М раствора сульфата меди. Рассчитать, сколько меди должно остаться в растворе, чтобы не началось осаждение висмута.
9. При кулонометрическом титровании соляной кислоты проводили электролиз раствора K_2SO_4 , используя ток 3 ма. При добавлении 50; 60; 80 и 100 капель соляной кислоты продолжительность электролиза составила соответственно 140; 180; 250 и 300 сек. Вычислить среднее значение нормальности соляной кислоты, если объем одной капли равен 0,025 мл.
10. При кулонометрическом определении кобальта в 1,5 г металла в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить содержание кобальта (в %) в металле. Сколько времени потребуется для электролитического выделения 0,80 г кобальта из раствора при токе 250 ма?

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1. Основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)
2. Схема ЯМР-спектрометра
3. Основные параметры спектра ПМР: химический сдвиг
4. Спин-спиновое взаимодействие
5. Интегральная интенсивность

Основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Впервые явление ядерного магнитного резонанса наблюдали в 1946 году Пурселл и Блох. За открытие этого явления в 1952 году им была присуждена Нобелевская премия. Уже в 1953 году метод ЯМР был впервые применён для изучения структур химических соединений. Химики быстро оценили все преимущества данного метода и стали его широко использовать.

Краткие теоретические основы методов ЯМР

Любой атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, вращающихся вокруг него. Характеристиками ядра являются его масса и заряд. Другой характеристикой ядра является его спиновое число, обусловленное вращением ядра вокруг собственной оси. Так как ядро заряжено, его вращение приводит к круговому движению заряда, что эквивалентно электрическому току, движущемуся в замкнутом проводнике. Вращающееся ядро создает магнитное поле и ведет себя как крохотный магнит. Его можно характеризовать дипольным моментом μ . Магнитный момент имеют не все ядра. Так ядра атомов ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S не имеют магнитного момента. Такие ядра как ^1H , ^{13}C , ^{19}F магнитны. Чтобы ядро обладало магнитным моментом, оно должно иметь нечётное значение атомной массы.

На практике оказалось удобнее варьировать напряжённость магнитного поля H_0 . При определенном значении H_0 энергия, необходимая для переориентации диполя становится равной энергии излучения, происходит поглощение энергии и наблюдается сигнал, фиксируемый прибором. Совокупность таких сигналов называется спектром ЯМР.

Схема ЯМР-спектрометра

На рисунке, представленном ниже, приведена принципиальная схема ЯМР спектрометра. Ампула с образцом помещается в катушку L. Генератор G создает в катушке постоянное магнитное поле с напряженностью H_1 . Напряженность внешнего магнитного поля H_0 постепенно увеличивается с помощью свип-генератора и дополнительных катушек. Генератор подает ток на горизонтальные отклоняющие осциллографа. Когда величина H_0 достигнет критического состояния, система входит в резонанс. Поглощение энергии в катушке L вызывает сигнал в цепи генератора G, что отражается на экране осциллографа в виде пика. Наиболее часто в органической химии используются ЯМР спектры ядер атомов водорода – протонов, то есть протонный магнитный резонанс – ПМР.

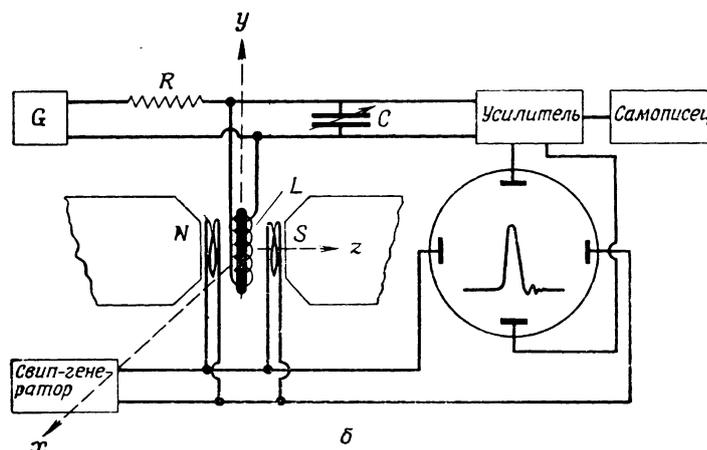


Рисунок 19. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра

Основные параметры спектра ПМР: химический сдвиг

Гиромагнитное отношение γ зависит от природы ядра атома, для всех протонов величина γ одинакова. В этом случае все протоны будут резонировать при одной частоте и тогда в спектре любого органического вещества должен был бы присутствовать всего один сигнал, соответствующий резонансу протонов. В этом случае мы бы не получили никакой информации о строении вещества. Но, к счастью, это не так. Частота, при которой поглощает протон, зависит не только от напряженности поля H_0 , но и от наличия соседних протонов и их электронного окружения. Их магнитные поля также влияют на резонанс протона, в результате эффективное магнитное поле, действующее на реальный протон, отличается от H_0 . По этой причине протоны, имеющие различное окружение в молекуле, будут резонировать при различных значениях H_0 . Наоборот, протоны, имеющие одинаковое окружение, будут резонировать при одном и том же значении H_0 . Такие протоны называются эквивалентными. Число сигналов в ПМР спектре зависит от числа групп эквивалентных протонов.

Так как на протон влияет окружение, реальный протон в молекуле по сравнению с изолированным протоном требует для резонанса поля с большей или меньшей напряжённостью. Происходит сдвиг сигнала в сторону более сильного или более слабого поля. Смещение сигналов в спектре ПМР, вызванное окружением протона называется химическим сдвигом. Величина химического сдвига определяется характером химических связей в молекуле, типом группы, влиянием других групп и эффектами заместителей.

Химический сдвиг выражается в миллионных долях от общего приложенного магнитного поля (м.д.) В качестве начала отсчёта обычно используется сигнал протонов тетраметилсилана (ТМС). Спектр записывают так, чтобы напряженность поля возрастала слева направо. Подавляющее большинство сигналов при этом располагается левее сигнала ТМС в области более слабых полей. В ПМР спектроскопии обычно используется шкала δ . В шкале δ сигнал ТМС принимается за ноль. Реже используется шкала τ , где сигнал ТМС принимается за 10, $\tau = 10 - \delta$. Химические сдвиги для различных

групп протонов приведены в таблицах (см. список литературы; <https://cloud.mail.ru/public/uzqs/D2poSPphv>). По величинам химических сдвигов можно определить тип резонирующего протона.

Спин-спиновое взаимодействие

Каждый спектр состоит из отдельных пиков. Чаще в ПМР спектре наблюдаются не отдельные пики, а группы сигналов. В спектрах ПМР одиночный пик называют синглетом, группа из двух пиков называется дублетом, из трёх – триплетом, четырёх – квадруплетом (квартетом), из пяти – квинтетом, из шести – секстетом. В качестве примера рассмотрим спектр бромистого этила (см. рисунок). В спектре бромистого этила наблюдается два сигнала: один в виде триплета, а другой в виде квадруплета.

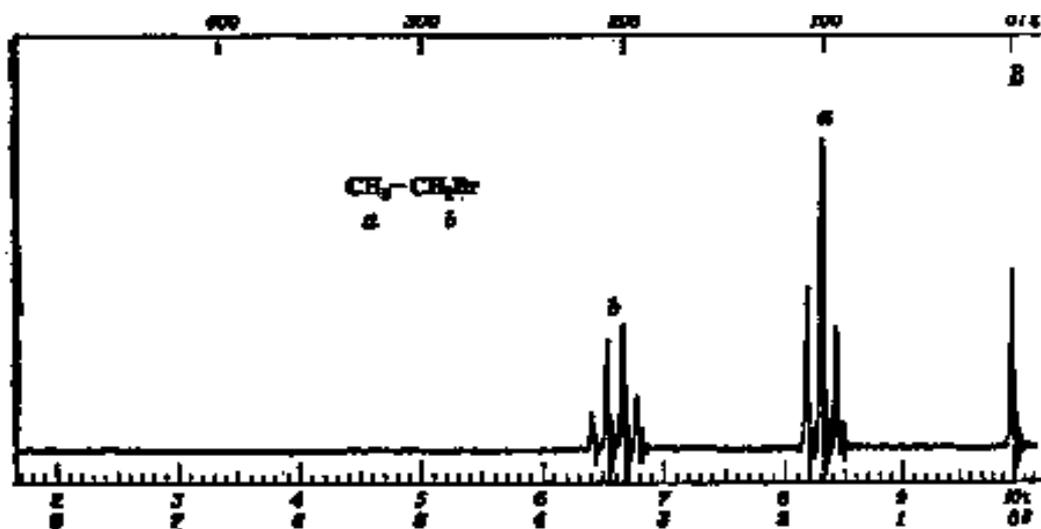


Рисунок 20. Спектр ПМР бромистого этила

Расщепление сигнала происходит под влиянием соседних протонов. В нашем примере на протоны группы CH_3 влияет магнитное поле протонов группы CH_2 , а на протоны группы CH_2 влияет, в свою очередь, магнитное поле протонов группы CH_3 .

Рассмотрим, как проявляется взаимное влияние магнитных полей протонов на простом примере: $-\text{CH}-\text{CH}_2-$. Поле, в котором находятся протоны группы CH_2 , может усиливаться или уменьшаться под влиянием магнитного поля, наведенного соседним протоном группы CH . Это поле может быть направлено или вдоль линий поля H_0 или противоположно. Таким образом, протон оказывается в двух различных магнитных полях. Взаимодействие с одним протоном дает дублет с отношением интенсивностей пиков 1:1. В свою очередь на протон группы CH влияют магнитные поля протонов группы CH_2 , что приводит к его расщеплению на три пика. Взаимодействие с двумя протонами дает триплет с отношением интенсивностей пиков 1:2:1. В общем случае, мультиплетность сигнала равна $n + 1$, где n – число соседних протонов.

В качестве ещё одного примера рассмотрим спектр 2-бромпропана, приведенный на рисунке (см. ниже).

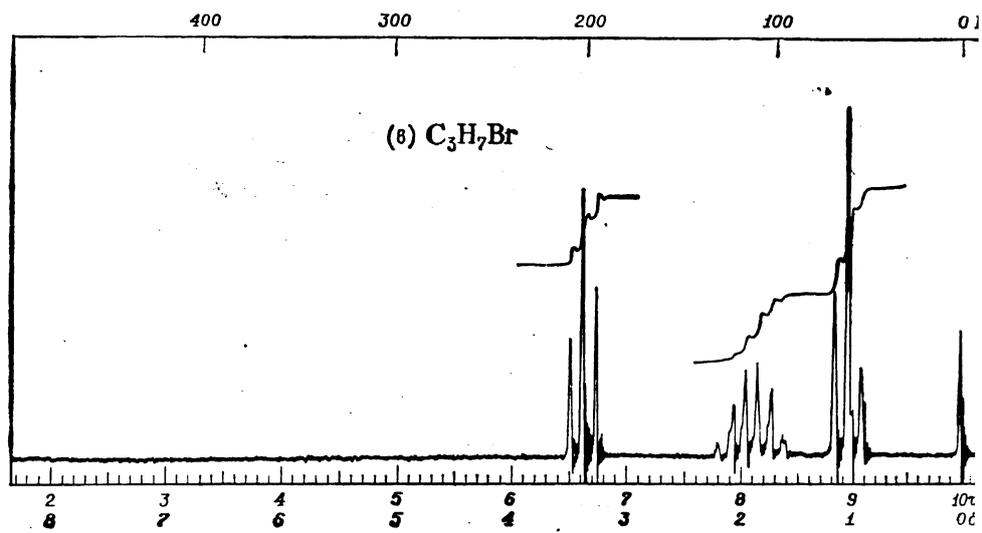


Рисунок 21. Спектр ПМР 1-бромпропана

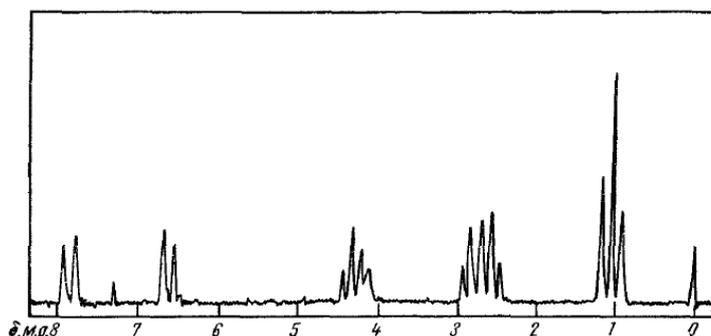
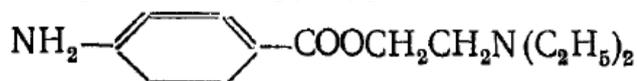
Протоны группы CH_3 дают сигнал в области 1,2 м.д. Так как рядом находится группа CH_2 , сигнал проявляется в виде триплета. Протоны центральной группы CH_2 дают сигнал в области 1,8 м.д. Так как на них влияют протоны и группы CH_3 и группы CH_2Br , мы видим секстет. Наконец, на протоны группы CH_2Br влияют протоны группы CH_2 . Поэтому сигнал проявляется в виде триплета в области 3,4 м.д.

Интегральная интенсивность

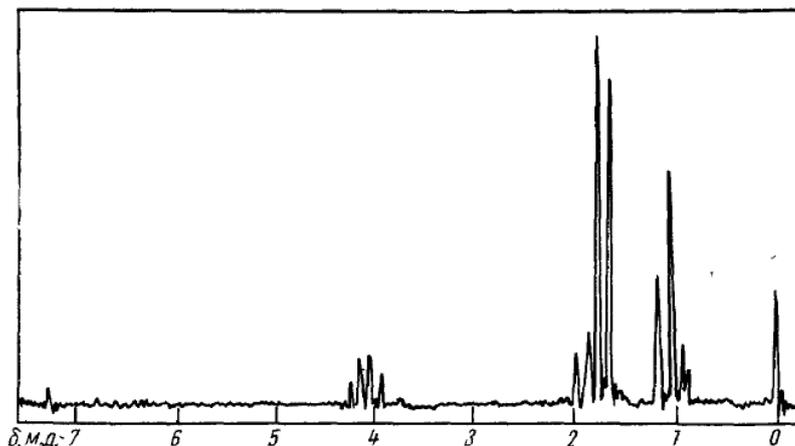
Сила сигнала в спектрах ПМР пропорциональна числу резонирующих протонов, вызывающих этот сигнал. Площадь пика в спектре также пропорциональна числу резонирующих протонов. В ЯМР-спектрометре имеется электронный интегратор, который представляет площади пиков в виде кривой, называемой кривой интегральной интенсивности. Интегральная интенсивность используется для подтверждения правильности идентификации вещества, а также для количественного определения веществ в смесях.

Контрольные задания

1. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединений



2. Какому из изомеров бромистого бутила принадлежит спектр ПМР, приведенный на рисунке?



3. Какой спектр протонного магнитного резонанса можно ожидать для соединений:

- а) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}$;
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$;
- в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOCH}_2\text{CH}_3$

4. В выданном задании найти рисунок спектра ПМР вещества, предлагаемого для структурной идентификации.

Ответ надо оформить в следующем виде:

Кратко объяснить характер сигналов в спектре ПМР по заданной формуле или названию (задания 1 – 3, 5 – 11). Определить структуру соединения (желательно структурную формулу) или описать спектр ПМР (обязательно) по брутто-формуле вещества (задания 4, 12 – 45).

Пример формы записи данных:

Спектр ПМР, перечень сигналов протонов:

2,15 м.д. – триплет (т), 3 Н, CH_3 (метильная группа), фрагмент структуры $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (сложноэфирное /этоксикарбонильное/ звено);

4,27 м.д. – квадруплет (кв), 2 Н, CH_2 (метиленовая группа), фрагмент структуры $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (сложноэфирное /этоксикарбонильное/ звено);

7,05-7,34 м.д. – мультиплет (м), 4 Н, C_6H_4 (фенильная группа с двумя заместителями), фрагмент структуры $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ (бензоильная группа);

9,35 м.д. – уширенный сигнал (с), 1 Н, OH (гидроксильная группа), фрагмент структуры $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (гидроксифенильное звено).

Для решения пользоваться прилагаемыми таблицами химических сдвигов протонов в спектрах ПМР (см. список литературы и перечень интернет-ссылок).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Краткая характеристика методов масс-спектрометрии
2. Получение и обработка масс-спектрограмм. Условия записи масс-спектров
3. Основные закономерности масс-фрагментации соединений
4. Интерпретация масс-спектров в структурном анализе

Краткая характеристика методов масс-спектрометрии

Методы *масс-спектрометрии* – это современный раздел инструментальных (физико-химических) методов анализа, относящийся к группе структурных методов исследования. *Достоинствами* этой группы методов являются: высокая скорость анализа (экспрессность) и очень высокая чувствительность. Так, в большинстве случаев для получения хорошего масс-спектра на современных приборах требуется $10^{-2} - 10^{-5}$ г вещества или смеси, а при использовании комбинированных методов, например хромато-масс-спектрометрии, удаётся разделить, обнаружить и количественно определить до $10^{-9} - 10^{-12}$ г компонентов.

Объектами анализа являются вещества и смеси сложного состава органической, элементоорганической, реже – неорганической природы. Эта группа методов относится к деструктивным (методам разложения) с последующим структурным анализом составных частей системы.

Методы масс-спектрометрии основаны на регистрации ионов, возникающих при ионизации нейтральных молекул различными способами. Ионизация может осуществляться под действием электронного удара, интенсивного коротковолнового излучения, при столкновении молекулы с возбужденными атомами, ионами или в сильном электрическом поле.

Наиболее распространённым методом ионизации в настоящее время является *электронный удар*: вещество в газовой фазе при давлении $10^{-5} - 10^{-8}$ мм рт.ст. взаимодействует с потоком электронов, энергия которых (обычно 70 эВ) превышает его потенциал ионизации.

В таких условиях первоначально образуются возбуждённые катион-радикалы – *молекулярные ионы* M^+ . Они далее распадаются с потерей различных нейтральных частиц, давая *осколочные* или *фрагментные ионы* (первичные или вторичные). Такой процесс называется фрагментацией молекулы (см. схему 1).

Получение и обработка масс-спектрограмм. Условия записи масс-спектров

Масс-спектр вещества – это совокупность сигналов всех образовавшихся ионов, разделённых в зависимости от отношения их массы к заряду m/z (e^-). Такие сигналы детектируются фотоэлектронными умножителями и записываются быстродействующими осциллографами. Спектрограммы фиксируются на фотобумаге или записываются графически после компьютерной обработки. Спектрограммы могут быть представлены

как в графическом (схема 1), так и цифровом виде.

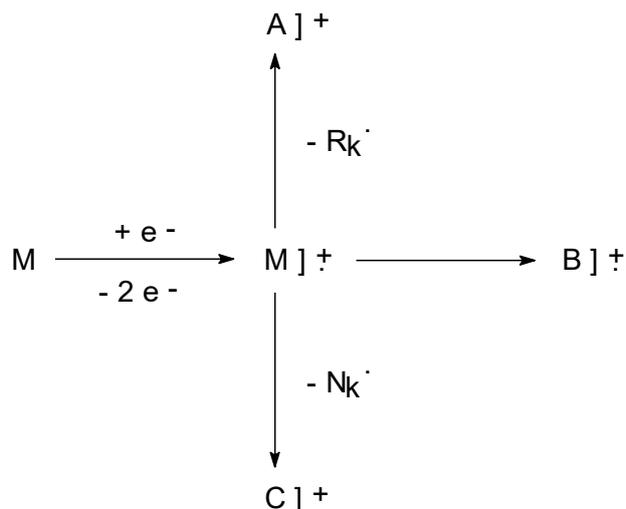


Схема 1 Масс-фрагментация молекулы под действием электронного удара

где M – нейтральная молекула, $M]^+$ – молекулярный ион, $A]^+$, $B]^+$, $C]^+$ – осколочные ионы, R_k – радикалы, N_k – чётноэлектронные частицы.

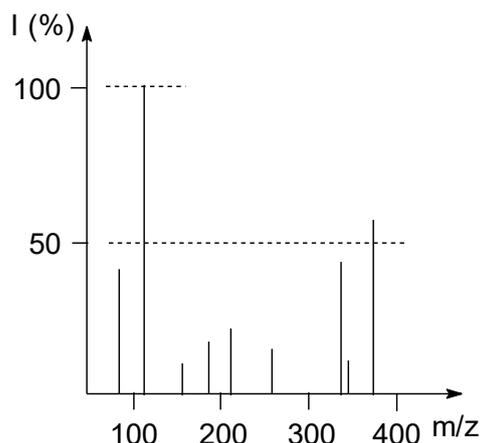


Рисунок 22. Графическая форма масс-спектра органического соединения

Поскольку интенсивности сигналов различных ионов могут сильно (на несколько порядков) отличаться, обычно записывают две – три спектрограммы с различным усилением.

На горизонтальной оси спектрограммы находится шкала значений массовых чисел ионов m/z , обычно однозарядных. При z – заряде иона = 1, массовое число m/z равно m – величине ионной массы данного однозарядного иона. Массовые числа ионов приводятся в порядке их возрастания.

На вертикальной оси спектрограммы находятся значения интенсивностей пиков ионов с определенными массовыми числами, выраженные в процентах по отношению к суммарному ионному току (I , %) или, чаще, по отношению к высоте максимального пика или его площади

(для относительно широких пиков на спектрограмме, полученной фотоспособом), принимаемым за 100% ($I_{\text{отн.}}$).

Графические масс-спектрограммы в 8- или 12-пиковом исполнении, а также полные цифровые спектрограммы приводятся в качестве характеристических данных в атласах и каталогах масс-спектров, и в том числе хранятся в компьютерных банках данных.

Пик молекулярного иона на графической масс-спектрограмме отображается крайним справа сигналом, имеющим, как правило, максимальное значение массового числа m/z . Молекулярный ион относительно устойчивых соединений, если таковой имеется на спектрограмме, характеризуется массовым числом m/z , равным молярной массе вещества или компонента. Фрагментные ионы имеют массовые числа, равные по значению их ионным массам. Например, пик бензоильного иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{O}]^+$ имеет массовое число m/z 105, пик фенильного иона $\text{C}_6\text{H}_5]^+$ - m/z 77. По значениям массовых чисел (в том числе по табличным данным) идентифицируют органические ионы.

Масс-спектрометры (их устройство и принцип работы в данном кратком изложении не рассматривается) характеризуются рядом рабочих показателей, необходимых для выбора оптимальных условий записи спектров.

1. *Разрешение прибора* R_m характеризует его возможности при обнаружении максимально тяжёлых ионов при основных пиках, не перекрывающихся с соседними. Для приборов высокого разрешения величина R_m достигает 100-150 тысяч а.е.м., то есть можно записывать и успешно расшифровывать спектры олигомеров и полимеров.

2. *Фоновые сигналы* спектрометра. Источниками фоновых сигналов являются загрязнения следами предыдущих образцов и остатками газовой фазы хроматографической колонки. Фоном могут быть пики со следующими значениями массовых чисел: m/z 18 (H_2O), 28 (N_2), 44 (CO_2) и т.д.

3. *Стабильность веществ* в системе напуска масс-спектрометра. Для термически и химически неустойчивых веществ проверяют воспроизводимость спектров через определённые промежутки времени.

Достоинствами масс-спектрометрии являются: высокая скорость анализа и очень высокая чувствительность.

Основные закономерности фрагментации молекул при электронном ударе

Различают три основных типа процессов фрагментации органических соединений: простой разрыв связей, разрыв связей с миграцией атомов водорода и так называемые "скелетные" перегруппировки, в результате которых образуются новые связи С-С или С-Нt (углерод - гетероатом). По образующимся фрагментным ионам судят о строении первоначальной молекулы. Общей закономерностью фрагментации органических соединений является снижение интенсивностей пиков молекулярных ионов $\text{M}]^+$ при

последовательности.

1. *Определение класса вещества*, то есть отнесение его к определенному гомологическому ряду. Эта задача решается на основе данных о массовых числах молекулярного и главных осколочных ионов с учетом основных закономерностей фрагментации соединений различных классов.

2. *Характеристика общего вида* масс-спектра.

2.1. Если интенсивные пики группируются в области малых массовых чисел, а пики тяжёлых ионов невелики, то соединение, скорее всего, является алифатическим с простыми функциональными группами, не связанными вторично с углеводородными радикалами (рис. 2). Например, спирты, кислоты, амины и т.д.

2.2. Присутствие в спектре отдельных интенсивных пиков в средней и близкой к слабому молекулярному пику M^+ областях спектра (рис. 3) может указывать на наличие циклов, гетероатомов или функциональных групп, связанных с углеводородными радикалами (эфирные кислоты, вторичные амины и т.д.).

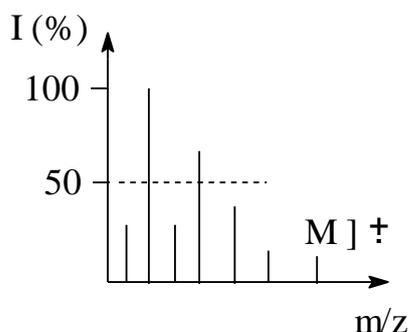


Рис. 23

Масс-спектр тетрадециламина, ундеценаля (общий вид)

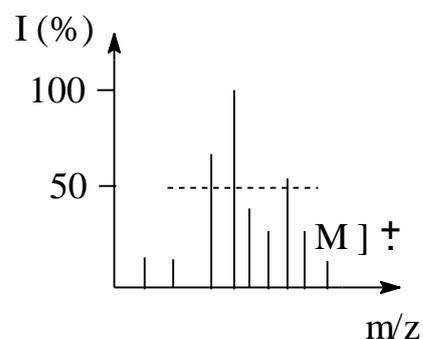


Рис. 24

Масс-спектр малонового эфира (общий вид)

2.3. Высокая интенсивность пиков молекулярных ионов M^+ и отсутствие заметных пиков в области малых массовых чисел (рис. 4) характерны для ароматических и полициклических соединений (например, производных нафталина).

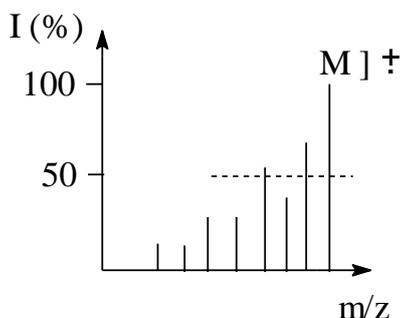


Рисунок 25 Масс-спектр производных нафталина (общий вид)

В этом спектре (рис. 25) имеются три главных пика с $I_{\text{отн.}} > 50\%$.

2.4. *Селективность фрагментации N*. Характеризуется числом главных пиков, на которые приходится более половины суммарного ионного тока (рис. 4: N=3). Селективность фрагментации зависит от энергии ионизации (стандарт – 70 эВ).

Высокая селективность (2-4 главных пика: например, рис. 4) характерна для соединений, у которых преобладают 1-2 основных направления фрагментации с образованием устойчивых ионов (ароматические соединения, амины, гидразины, соединения с несопряжёнными гетероатомами и кратными связями и т.д.). В спектрах при групповой идентификации должны учитываться все пики с $I_{\text{отн.}} > 10-20\%$.

Низкая селективность (5-8 и более сравнимых по интенсивностям пиков) характерна для соединений, содержащих тройные связи $-C\equiv C-$, сопряжённые системы кратных связей $>C=C-C=C<$, $>C=C-C=O$, $>C=C-C\equiv N$ и т.д. Нижний предел $I_{\text{отн.}}$ достигает при групповой идентификации 40-50%.

3. *Анализ области молекулярного иона M^+* . Признак молекулярного иона (или группы пиков M^+) - это наибольшая среди всех пиков спектра масса (значение m/z). Большинство органических соединений характеризуется чётной молекулярной массой. По нечётной массе молекулярного иона сразу определяют вещества с нечётным числом атомов азота в молекуле, так называемое "азотное правило". Точно так же определяют количество атомов азота и для осколочных ионов, содержащих азот. Разность массовых чисел пика молекулярного иона и осколочных ионов не может принимать значений от $(M^+ - 4)$ до $(M^+ - 14)$ и от $(M^+ - 21)$ до $(M^+ - 24)$. Отщепление таких частиц невозможно. При наличии таковых пиков делают вывод о том, что либо исследуемый образец "грязный", либо предполагаемый пик не относится к молекулярному иону M^+ .

3.4. *Интенсивность молекулярного пика M^+* . Интенсивные пики M^+ характерны для соединений, содержащих системы кратных связей, ароматические системы, p-p- сопряженные фрагменты (гетероатомы с неподелёнными электронными парами, например, гидразины), или p-π-сопряжённые системы (гидразоны, енамины и т.д.). Предельным соединениям и не имеющим сопряжённых систем, присущи слабые пики молекулярных ионов M^+ . При наличии галогенов (атомы Br, Cl) в молекуле пики молекулярного и осколочных ионов характеризуют каждый изотоп (например, ^{35}Cl и ^{37}Cl), и появляется несколько пиков (2 и более) с характеристической разностью в 2 единицы массы. Например, при одном атоме хлора в молекуле имеется по два изотопных пика с относительными интенсивностями в соотношении 100:33. При одном атоме брома - имеются два пика ^{79}Br и ^{81}Br с интенсивностями 100:98. При малоинтенсивных пиках $M + 2^+$ изотопные пики $M + 1^+$ используют для приближённого определения числа атомов углерода делением его максимальной интенсивности I , % на 1,1.

4. Определение *гомологических серий* и альтернативных брутто-формул.

Основой классификации органических веществ, как известно, является гомологическая разность CH_2 , $m/z = 14$. Массовые числа различных частиц выражают в 14-ричной системе счисления. Каждое массовое число M]⁺ может быть представлено в виде пары чисел (X, Y), где Y – число единиц младшего разряда 14-ричного массового числа, X – число единиц старших разрядов. Их определяют так:

$$\frac{M}{14} = X(Y) \leftarrow \text{в остатке (Y)}$$

Например, $78:14 = 5(8)$. Или в сокращённой форме: (X;Y или 5;8).

Всё многообразие анализируемых органических соединений делят, таким образом, на 14 гомологических групп или серий по величинам Y. Это – табличные значения.

Такое же подразделение осуществляют и для осколочных ионов.

5. Анализ массовых чисел осколочных ионов и их разностей.

Анализ массовых чисел фрагментных ионов проводится по гомологическим (ионным) сериям после представления их в 14-ричной системе.

$$I_{\text{отн.}}^{\text{min}} \approx 5(N + 1)$$

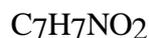
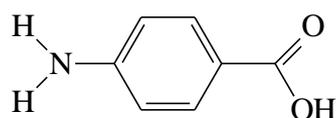
где $I_{\text{отн.}}^{\text{min}}$ – минимальный уровень относительных интенсивностей, при которых пики считаются значимыми для групповой идентификации;

N – число пиков спектра с $I_{\text{отн.}} > 50\%$.

6. Составление схемы масс-фрагментации исследуемого вещества под действием электронного удара (см. пример).

Пример анализа масс-спектра *n*-аминобензойной кислоты

1. Формула и молярная масса.



Мол. масса 137 а.е.м.

2. Перечень (список) молекулярного и осколочных ионов с их интенсивностями $I_{\text{отн.}}$. Приводятся обычно в порядке убывания массовых чисел.

137 (80) M]⁺, 136 (60) M - H]⁺, 120 (15) M - OH]⁺, 93 (100) M - CO₂]⁺, 92 (75) M - CO₂ - H]⁺, 77 (88) M - CO₂ - NH₂]⁺ или Ph]⁺, 76 (55) Ph - H]⁺, 27 (90) H-C≡N]⁺.

3. Общий вид масс-спектра

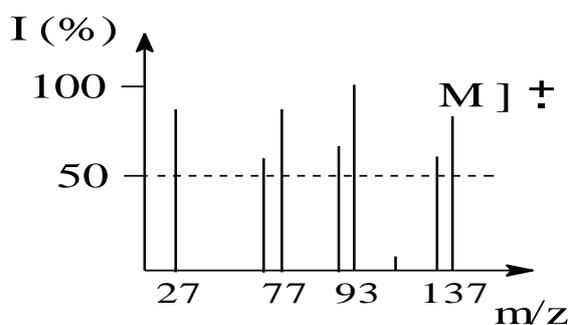


Рисунок 26 Общий вид масс-спектра

Наиболее интенсивные пики находятся в области малых (m/z 27, 77) и средних (m/z 93) массовых чисел и молекулярного иона $M]^+$ (m/z 137). Значит, соединение ароматическое и есть гетерофункциональные группы (карбоксыльная, аминогруппа).

Селективность фрагментации с $I_{\text{отн.}} > 50\%$ ($N = 7$) низкая; $I_{\text{отн.}}^{\text{min}} = 5 \times (N + 1) = 40\%$.

4. Анализ области молекулярного иона.

Пик молекулярного иона имеется - $M]^+ = 137$ (80). Молярная масса нечётная, значит при наличии азота - его атомов 1 или 3 (последнее менее вероятно).

Граничная область молекулярного пика $M]^+$ подтверждается: от $(M]^+ - 4)$ до $(M]^+ - 14)$ и от $(M]^+ - 21)$ до $(M]^+ - 24)$ пиков нет. Значит: нет примесей и молекулярный пик выбран правильно.

Пик $M]^+$ интенсивный, значит есть система сопряжения с бензольным кольцом.

Галогены отсутствуют, так как нет дублетных пиков $M]^+$ и $M + 2]^+$ с табличным соотношением интенсивностей.

Пики ионов $M + 1]^+$ и $M + 2]^+$ не прописаны.

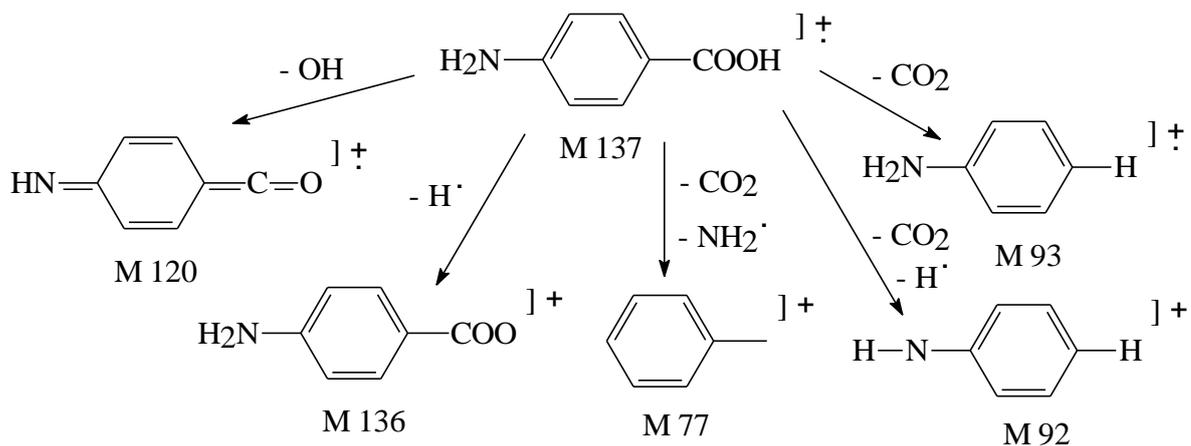
5. Краткий анализ гомологических серий: $I_{\text{отн.}}^{\text{min}} = 40\%$; $N = 7$.

Перечень пиков с $I_{\text{отн.}}^{\text{min}} > 40\%$ в порядке убывания интенсивностей: 93 ($Y_{\text{max}} = 9$), 27 ($Y = 13$), 77 ($Y = 7$), 137 ($Y = 11$), 92 ($Y = 8$), 136 ($Y = 10$), 76 ($Y = 6$).

Имеется 7 гомологических групп: 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13. По таблицам в разделе $Y_{\text{max}} = 9$ находим все наиболее близкие совокупности параметров для представленного набора (Июффе, Костиков, Разин, 1984).

Символы гомологических рядов - 10:15, 8:19, 9:11, 10:14, 8:2, 13:8, 10:8. Гомологическая серия 9: анилины (по таблицам).

Масс-фрагментация *n*-аминобензойной кислоты – см. схему 2.

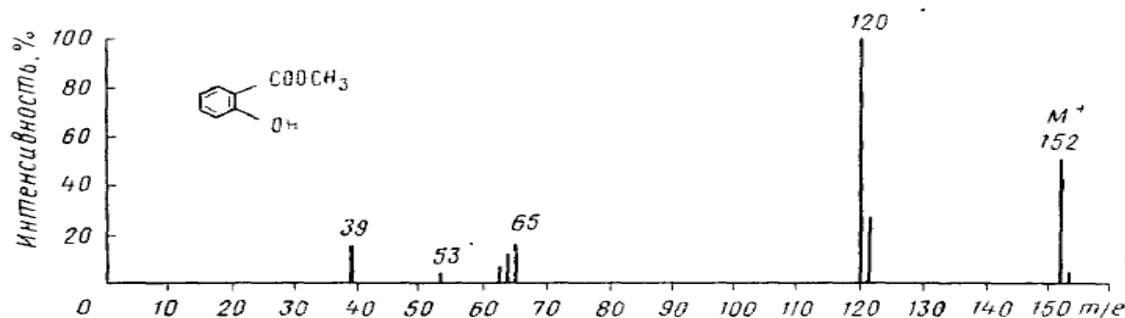
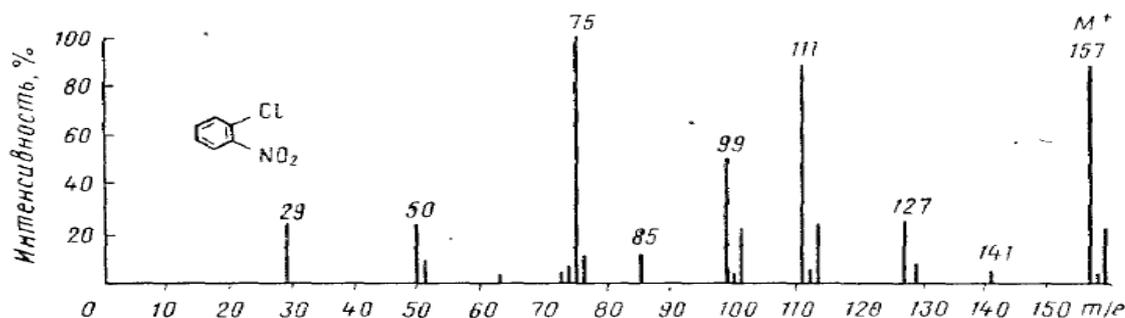
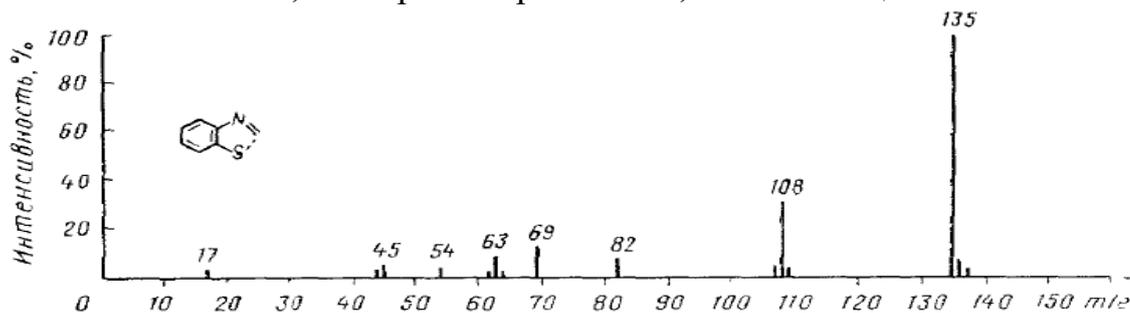


До HCN]⁺ - глубокий распад

Схема 2 Схема масс-фрагментации *p*-аминобензойной кислоты

Контрольные задания

- Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона бензотиазола, 1-хлор-2-нитробензола, метилсалицилата.



- Какие пики будут наблюдаться в масс-спектрах:

- а) 3,3-диметилгексана;
 - б) этил-*n*-бутилового эфира?
3. Предположите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектрах
- а) бензилметилкетона: m/z 134, 119, 92, 91, 65, 51, 43;
 - б) метилизопропилкарбинола: m/z 73, 55, 45, 43.
4. Какие отличия будут наблюдаться в масс-спектрах пентанона-2 и пентанона-3?

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Использование хроматографии в химическом анализе
2. Терминологическая характеристика хроматографического процесса.
Классификация хроматографических методов анализа
3. Основные положения теории хроматографических систем на примере адсорбционной хроматографии
4. Основы газовой и жидкостной хроматографии
5. Ионообменная хроматография, применение в анализе
6. Теоретические основы распределительной хроматографии.
Плоскостная хроматография

Использование хроматографии в химическом анализе

Хроматография – это одна из наиболее эффективных современных групп методов разделения и физико-химического анализа смесей компонентов системы. Хроматографические методы *основаны* на различном распределении компонентов смеси между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной, что является результатом многократно повторяющихся динамических сорбционных и десорбционных (массообменных) или ионообменных микропроцессов.

Преимущество хроматографических методов перед другими методами разделения заключается в сочетании как собственно процесса разделения компонентов, так и последующей идентификации, определения, анализа их состава. Поэтому такая современная группа методов незаменима в анализе сложных многокомпонентных систем и используется для разделения смесей неорганических и особенно органических веществ, часто имеющих близкое изомерное строение и сходные физико-химические свойства.

Хроматография широко используется для очистки веществ от примесей, обогащения и разделения смесей редкоземельных элементов, концентрирования компонентов сильно разбавленных растворов, определения молекулярной структуры, идентификации и количественного определения веществ в смесях.

Краткая терминологическая характеристика хроматографического процесса

Существует множество определений понятия хроматографии, но в большинстве случаев они ограничиваются указанием на обязательное наличие двух фаз: *неподвижной* (стационарной, удерживающей, фазы-сорбента) (НФ) и *подвижной* (мобильной, движущейся, фазы-носителя) (ПФ). Хроматографический процесс заключается в перемещении ПФ, содержащей компоненты разделяемой смеси относительно НФ, что сопровождается многократными повторяющимися процессами сорбции – десорбции компонентов.

В качестве неподвижной фазы НФ используется твёрдое вещество или жидкость, нанесенная на твёрдый *носитель*. Подвижная фаза ПФ – жидкость (или раствор анализируемой смеси) или газ (смесь газов или паров) –

называется *элюентом*. Процесс разделения веществ при хроматографировании называется *элюированием*. Определение, детектирование компонентов системы на выходе может определяться автоматически, и графическое изображение – кривая элюирования – представлена в виде *хроматограммы* (рис. 1).

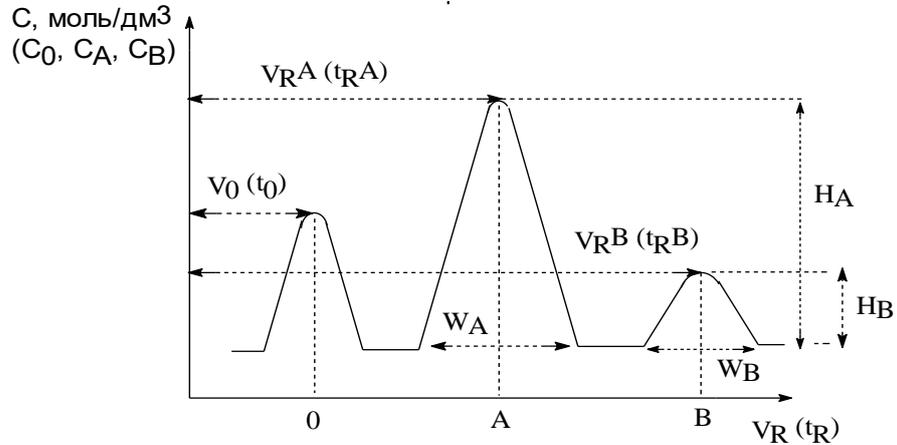


Рисунок 27. Хроматограмма

Классификация хроматографических методов

В зависимости от агрегатного состояния фаз, механизмов разделения компонентов системы, способов выполнения анализа, используемого технологического оснащения и приёмов хроматографические методы анализа подразделяют на несколько основных групп (схема 1).

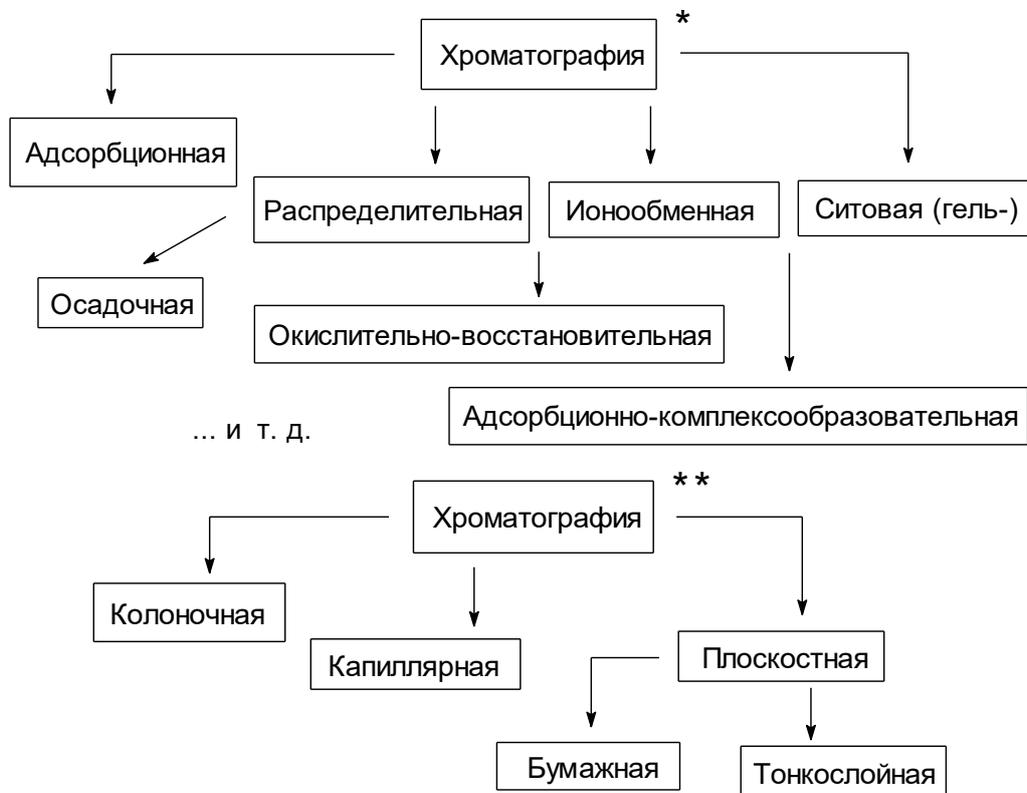


Схема 3. Классификация хроматографических методов по механизму разделения (*) и способам проведения процесса (**)

1. По механизму разделения в системе "сорбция - десорбция" (схема 3).

1.1. *Адсорбционная* молекулярная хроматография (АХ). ПФ – газ или жидкость, расплав; НФ – твёрдый компонент. Основоположник АХ – М.С. Цвет (1903 г.). АХ основана на различии адсорбционных свойств между компонентами разделяемой системы из жидких или газообразных веществ и веществом твёрдой фазы, называемым *адсорбентом*.

1.2. *Распределительная* хроматография (РХ). ПФ – газ или жидкость; НФ – всегда жидкость. РХ основана на распределении растворённых или жидких анализируемых компонентов между двумя жидкими или жидкой – газообразной фазами. Основоположники РХ – Мартин и Синдж (1941 г.).

1.3. *Ионообменная* хроматография (ИХ). Метод разделения, в котором в качестве твёрдой фазы используют ионообменники (*иониты*), способные замещать одни ионы на другие за счет ионного обмена в растворе, но не сорбционных процессов.

1.4. *Гель-хроматография* (молекулярно-ситовая хроматография). ПФ и НФ – жидкости. Вариант распределительной хроматографии. Гель-хроматография основана на разделении анализируемой смеси за счёт различной степени проникновения молекул веществ в поры геля, которая зависит от размеров молекул и их молярной массы.

2. По фазовому состоянию хроматографической системы "вещество \rightleftarrows подвижная фаза \rightleftarrows неподвижная фаза" (схема 1).

2.1. *Газовая* хроматография (ГХ). Делится на 2 основных метода:

2.1.1. *Газо-адсорбционная* хроматография (ГТХ). ПФ – газ; НФ – твёрдое вещество: адсорбент, ионит, молекулярное сито. Механизм – адсорбционный.

2.1.2. *Газо-жидкостная* хроматография (ГЖХ). ПФ – газ; НФ – жидкость. Механизм – распределительный. Так как ПФ – газ, анализируемые вещества должны находиться в газо- или парообразном состоянии.

Таблица 1 Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Вид хроматографии (фазовое состояние)	ПФ *	НФ *	Механизм распределения **
ГХ: ГТХ	Г	Т	А
ГХ: ГЖХ	Г	Ж	Р
ЖХ: ЖТХ	Ж	Т	А, И
ЖХ: ЖЖХ	Ж	Ж	Р

* Г – газ

* Ж – жидкость

* Т – твёрдое тело

** А – адсорбционный

** Р – распределительный

** И – ионный обмен

2.2. *Жидкостная* хроматография (ЖХ). Делится также на 2 основных метода:

2.2.1. *Твёрдо-жидкостная* (жидкостно-адсорбционная) хроматография (ЖТХ). ПФ – жидкость; НФ – твёрдое вещество. Механизм – адсорбционный или ионообменный.

2.2.2. *Жидкостно-жидкостная* хроматография (ЖЖХ). ПФ и НФ – несмешивающиеся полярные или неполярные жидкости. НФ может быть в виде тончайшей плёнки на частицах твёрдого носителя. Механизм – распределительный. Вариант метода: жидкостно-жидкостная хроматография с обращёнными фазами (экстракционная хроматография).

3. По *технологическим приёмам* хроматографирования и *способам* получения хроматограмм (схема 1).

3.1. *Колоночная* хроматография (КХ). Разделение компонентов осуществляется в колонке. К этой группе относятся большинство видов газовой и жидкостной хроматографии. По способам получения хроматограмм и относительному перемещению фаз КХ подразделяют на следующие разновидности:

3.1.1. *Внутренняя* КХ. Компоненты анализируемой смеси при пропускании через колонку распределяются вдоль сорбента, образуя окрашенные или проявляемые зоны.

3.1.2. *Фронтальная* хроматография (ФХ). Через колонку непрерывно пропускают анализируемую смесь, и разделённые компоненты (наибольшая степень разделения – только для первого компонента) в зависимости от степени их сорбируемости элюируются в определенном порядке. Метод имеет ограниченное применение: используется для концентрирования примесей и выделения только одного компонента смеси. Фронтальная хроматограмма представляет собой ступенчатую кривую (зависимость C от t или V).

3.1.3. *Элюентная* (проявительная) хроматография (ЭХ). В колонку вводят небольшое количество смеси и промывают элюентом. Компоненты перемещаются вместе с элюентом с различной скоростью, зависящей от их сорбционных свойств. На выходе получают несколько разделённых веществ. Элюентная хроматограмма состоит из ряда пиков, соответствующих отдельным компонентам смеси. ЭХ используется наиболее часто в анализе.

3.2. *Плоскостная* хроматография (ПХ). Делится на разновидности:

3.2.1. *Бумажная* хроматография (БХ). Разновидность распределительной хроматографии. В качестве носителя НФ выступает хроматографическая бумага.

3.2.2. *Тонкослойная* хроматография (ТСХ) и различные виды хроматографии на закреплённых или незакреплённых (насыпных) слоях сорбентов.

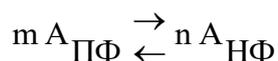
Основные положения теории хроматографических систем на примере адсорбционной хроматографии

Из всей совокупности методов хроматографического анализа рассмотрим теоретические основы жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии. Теоретические положения будут также обсуждаться в соответствующих разделах по газовой, жидкостной, ионообменной и

плоскостной хроматографии.

Селективность сорбционного процесса определяется неспецифическими физическими дисперсионными и индукционными силами, а также специфическим диполь-дипольным взаимодействием и образованием водородных связей. Наибольшее развитие получили два варианта твёрдо-жидкостной хроматографии: хроматографирование на полярном сорбенте с использованием неполярного элюента и хроматография на неполярном сорбенте с применением полярного элюента (обращённо-фазовая хроматография).

В хроматографической системе имеет место обратимый переход молекул вещества А из ПФ в НФ:



Процесс описывается константой равновесия K_p (концентрационным коэффициентом равновесного распределения), который напрямую не зависит от количества вещества А (по аналогии с теорией экстракционных методов):

$$K_p^A = \frac{[A_{\text{НФ}}]^n}{[A_{\text{ПФ}}]^m}$$

$[A_{\text{НФ}}]^n$ - концентрация вещества А в неподвижной фазе;

$[A_{\text{ПФ}}]^m$ - концентрация вещества А в подвижной фазе

Для каждого вида хроматографии коэффициент распределения имеет своё название: в распределительной и ионообменной – коэффициент распределения, в адсорбционной – коэффициент адсорбции, в гель-фильтрационной – коэффициент проницаемости. Коэффициент распределения можно выразить и через количества компонента А в ПФ и НФ:

$$K_p^A = \frac{m_{\text{НФ}}}{m_{\text{ПФ}}} \cdot \frac{V_{\text{ПФ}}}{V_{\text{НФ}}} = K_m^A \cdot \frac{V_{\text{ПФ}}}{V_{\text{НФ}}}$$

$m_{\text{НФ}}$ – количество молей вещества А в НФ;

$m_{\text{ПФ}}$ – количество молей вещества А в ПФ;

$V_{\text{ПФ}}$ и $V_{\text{НФ}}$ – объёмы ПФ и НФ;

K_m^A - коэффициент ёмкости компонента А (массовый коэффициент распределения)

Характеристики пиков на хроматограмме (см. рис. 27) и качественный анализ по кривой элюирования

1. *Время удерживания* (или *объём удерживания* в газовой адсорбционной хроматографии). Для компонента А – соответственно, t_R^A и V_R^A .

Время удерживания t_R – это время, необходимое для элюирования вещества от момента ввода смеси в систему (колонку) до достижения максимальной концентрации (максимума соответствующего пика). Размерность [секунды, см].

Объём удерживания V_R – это объёмное выражение удерживания. Включает в себя величину V_0 – нулевой («мёртвый») объём системы, в который входит объём стандартных (контрольных) компонентов, не взаимодействующих с НФ, или объём колонки. Размерность [см^3 , см].

В газовой хроматографии V_0 – это объём газа-носителя, необходимый для переноса пробы от точки ввода до точки детектирования, включающий свободные объёмы колонки, испарителя, детектора, соединительных линий и т.д.

Время удерживания t_R , соответственно, включает время выхода контрольного объёма («мёртвое» время удерживания) t_0 . Величины V и t в хроматографии соотносятся через коэффициент F_k

$$V_R = t_R \cdot F_k \quad V_0 = t_0 \cdot F_k \quad F_k = \frac{V_R (V_0)}{t_R (t_0)}$$

где F_k – объёмная скорость потока элюента (или газа-носителя в газовой хроматографии).

2. На практике в анализе используют также параметр: *индекс удерживания* R

$$R = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R}$$

или *приведённое* (исправленное) *время удерживания* t'_R , или *приведённый объём удерживания* V'_R

$$t'_R = t_R - t_0 \quad V'_R = V_R - V_0$$

Величины V_R и t_R используются для идентификации компонентов системы. Для компонента А справедливо следующее выражение:

$$K_m^A = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad K_m^A = \frac{V'_R}{V_0} = \frac{V_R - V_0}{V_0}$$

Удерживание в хроматографии описывается следующими основными уравнениями:

$$V_R = V_{\text{ПФ}} + K_p \cdot V_{\text{НФ}} \quad V'_R = V_R - V_{\text{ПФ}} = K_p \cdot V_{\text{НФ}}$$

Эти уравнения показывают, что объём удерживания V_R пропорционален концентрационному коэффициенту распределения K_p и объёму неподвижной фазы колонки $V_{\text{НФ}}$. Величина $V_{\text{НФ}}$ зависит от длины, диаметра колонки и толщины слоя НФ, нанесённого на твёрдый носитель.

Для двух веществ А и В степень разделения в системе выражается *коэффициентом* (фактором) *разделения* α :

$$\alpha = \frac{K_p^B}{K_p^A} = \frac{K_m^B}{K_m^A}$$

Можно показать зависимость фактора разделения α от времени t_R или объёмов удерживания V_R компонентов А и В:

$$\alpha = \frac{K_m^B}{K_m^A} = \frac{(t_R^B - t_0) \cdot t_0}{t_0 \cdot (t_R^A - t_0)} = \frac{(t_R^B - t_0)}{(t_R^A - t_0)} = \frac{(V_R^B - t_0) \cdot F_k}{(V_R^A - t_0) \cdot F_k}$$

или: $\alpha = \frac{V_R^B - V_{ПФ}}{V_R^A - V_{ПФ}}$

Коэффициент разделения α определяется отношением коэффициентов распределения или коэффициентов ёмкости и определяет селективность системы в целом. Чем больше фактор разделения α , тем эффективнее хроматографический процесс.

Каждый пик на хроматограмме характеризуется высотой H и шириной W (рис. 27). Значение ширины W определяет *эффективность* хроматографической системы.

Согласно хроматографической *теории тарелок* в качестве меры эффективности вводится понятие высоты, эквивалентной теоретической тарелке (аналогия с методом перегонки в физической и органической химии) – ВЭТТ, h . Теоретическая тарелка – абстрактное понятие, заключающееся в количестве равновесных микропроцессов сорбции или обмена в единичной площадке колонки между ПФ и НФ, и чем больше таковых, тем более эффективно разделение. Тогда:

$$h = \frac{L}{N}$$

где L – длина колонки;

N – число теоретических тарелок;

h – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

Чем меньше величина ВЭТТ, тем эффективнее разделение.

Согласно *кинетической теории* хроматографии процесс разделения компонентов системы протекает ступенчато и его скорость зависит от соотношения времени пребывания молекулы в ПФ и НФ. Эффективность колонки в кинетической теории связывают с кинетическими параметрами - временем удерживания t_R или объемом удерживания V_R

$$h = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \cdot \frac{W^2}{t_R^2} = \frac{L}{16} \cdot \frac{W^2}{V_R^2}$$

где W – ширина основания пика

Таким образом, чем меньше величина ВЭТТ (h) и чем больше число теоретических тарелок N и величины параметров удерживания t_R и V_R , тем уже пики на хроматограмме, эффективнее система и большее количество компонентов можно разделить.

Во многокомпонентных системах полнота разделения и надежность определения компонентов зависят от степени наложения, перекрытия пиков и оптимального расстояния между ними. Степень разделения компонентов определяется параметром разрешения (*разрешением*) R_s

$$R_s = \frac{\Delta W^2}{W_A + W_B} = \frac{(t_R^A - t_R^B)^2}{W_A + W_B} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \cdot \sqrt{n_{эфф}}$$

где α – фактор разделения

Количественный хроматографический анализ

В основе количественного анализа по хроматограммам находится зависимость высоты пика H и его площади S от количества определяемого компонента.

$$S_A = H \cdot \frac{1}{2} W_A = H \cdot V_R \quad S_A = f(C_A)$$

Наиболее распространёнными методами количественной оценки хроматограмм являются методы нормировки, внутреннего стандарта и абсолютной калибровки.

Метод нормировки заключается в том, что сумма одного из параметров (например, площади пиков) для всех компонентов принимается равной 100%, а содержание одного какого-либо компонента будет рассчитано исходя из данного параметра (площади) пика этого компонента.

Метод внутреннего стандарта основан на введении в анализируемую смесь определённого количества стандартного вещества, и по соотношению площадей пиков анализируемого компонента и стандарта рассчитывают концентрацию этого компонента.

Метод абсолютной калибровки основан на использовании зависимости высоты или площади пика от количества определяемого компонента смеси. Эту зависимость выводят экспериментально и строят калибровочный график.

Основы газовой и жидкостной хроматографии

В газовой хроматографии (ГХ) подвижной фазой является газ, а неподвижной - или твёрдый адсорбент (ГТХ), или жидкость, нанесённая на поверхность твёрдого носителя (ГЖХ). Компоненты хроматографируемой смеси должны находиться в газообразном или парообразном состоянии. С помощью ГХ можно разделять вещества с температурой кипения от -200°C (газы) до 450°C (при нормальных условиях – жидкости или твёрдые тела).

Газ, используемый как ПФ, называется газом-носителем. В качестве таких газов используют азот, гелий, аргон, водород. Основными требованиями к газу-носителю являются низкие адсорбционные свойства и инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси.

В газо-адсорбционной хроматографии (ГТХ) в качестве адсорбентов (НФ) применяют активированный уголь, силикагель, кизельгур (разновидность гидратированного силикагеля), алюмогель, диоксид циркония, пористые полимеры, молекулярные сита, иониты. В газо-жидкостной (ГЖХ) используют двухфазную систему: активной фазой является неподвижная жидкость: фталевые эфиры, диметилформамид, а

носителем этой жидкости служит вторая – твёрдая фаза.

Жидкость в ГЖХ должна обладать малой вязкостью и низким давлением пара при рабочих температурах, а также равномерно распределяться в виде плёнки на поверхности носителя и прочно им удерживаться. Процесс хроматографии в ГЖХ в отличие от адсорбционных методов ГТХ заключается в растворении и выделении газа или пара в жидкой плёнке на твёрдом инертном носителе.

Аппаратура для газохроматографического анализа состоит из следующих основных блоков: блока распределительных колонок, источника газа-носителя и устройства для фиксирования разделённых компонентов – блока детектора. В токе инертного газа-носителя выходящие из колонки разделённые компоненты смеси попадают в детектор, и появившийся электрический сигнал регистрируется потенциометром с последующим построением кривой – хроматограммы.

Качественное определение компонентов смеси осуществляют по положению пиков на хроматограмме (по параметрам t_R и V_R), ширине пиков, разрешению R_S и фактору разделения α близких компонентов. Количественное определение компонентов смеси в ГХ проводят либо расчётным методом простой нормировки, либо с помощью калибровочных коэффициентов. Так, содержание компонентов в %% по методу простой нормировки рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{100 S_i}{\sum_{i=2}^n S_i}$$

где C_i – процентное содержание компонента i ;

S_i – площадь пика компонента i ;

$\sum S_i$ – сумма площадей всех i пиков

В основе *жидкостной хроматографии* лежит разделение жидкостей или растворённых в жидкости компонентов (ПФ) на колонках, заполненных неподвижной твёрдой фазой (ЖТХ) или жидкой фазой (ЖЖХ), удерживаемой неподвижно на пористом инертном носителе. ПФ перемещается (фильтруется) вдоль слоя НФ со скоростью, зависящей от силы взаимодействия компонентов с обеими фазами и внешнего воздействия (давление, разряжение).

Основным элементом аппаратуры в ЖХ являются хроматографические колонки. Наибольшее распространение получила традиционная группа адсорбционных методов – ЖТХ (М.С. Цвет, 1903 г.). В качестве адсорбентов в ЖТХ применяются как полярные (гидрофильные) субстраты: силикагель, оксид алюминия, силикаты, так и неполярные (гидрофобные) вещества: активированный уголь, кизельгур, диатомит. Элюентом служат растворители различной полярности: вода, спирты, ацетон, эфир, диоксан, хлороформ и др.

В жидкостной распределительной хроматографии (ЖЖХ) разделение веществ происходит в результате различного перераспределения их молекул

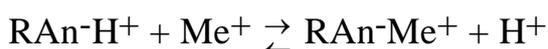
между двумя жидкими фазами: ПФ и НФ. Разделяемые компоненты присутствуют при этом в обеих фазах в виде растворов. Различие в сродстве разных компонентов по отношению к подвижному растворителю обуславливает неодинаковое их распределение, и разделение происходит вследствие различной скорости движения компонентов в колонке. Все отмеченные ранее особенности хроматографического процесса в равной мере относятся и к ЖХ.

Ионообменная хроматография, применение в анализе

Ионообменная хроматография (ИХ) – это метод разделения и определения ионов, основанный на обратимом стехиометрическом эквивалентном обмене ионов в растворах электролитов (ПФ) на ионы твёрдых или жидких веществ неподвижной фазы (НФ). Такие вещества, обладающие обменоспособными подвижными ионами, называются ионообменниками или *ионитами*. Иониты подразделяются по знаку заряда обменивающихся ионов на катиониты, аниониты и амфолиты (способные и к катионному, и к анионному обмену).

Иониты - это неорганические сорбенты (силикаты, глины, цеолиты) или органические высокомолекулярные полиэлектролиты с кислотными (поликислоты или катиониты), основными (полиоснования или аниониты) и амфотерными (полиамфолиты) ионогенными свойствами. *Катиониты* представляют собой неорганические силикаты или алюмосиликаты, или макромолекулы со следующими кислотными группами: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_2(\text{OH})_2$, $-\text{PO}_3(\text{OH})$, $-\text{OH}$ и т.д., и они имеют константы ионизации обычно от 10^{-7} до 10^{-2} .

Процесс обмена ионами в системе катионит \rightleftharpoons раствор электролита можно выразить уравнением:



где: R – матрица (активное звено) ионита;

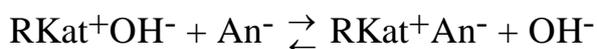
An^- – фиксированный анион матрицы;

RAn^-H^+ – катионит- H^+ – активная H-форма катионообменного сорбента, содержащего способные к обмену протоны;

RAn^-Me^+ – катионит-металл – солевая форма катионита, содержащего способные к обмену ионы металла.

Аниониты представляют собой неорганические сорбенты или макромолекулы с основными ионогенными группами: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $=\text{N}-\text{OH}$, $\text{Alk}_4\text{N}^{+-}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) и т.д., и они имеют константы ионизации обычно в пределах 10^{-2} - 10^{-1} .

Процесс обмена ионами в системе анионит \rightleftharpoons раствор электролита можно выразить уравнением:



где: R – матрица (активное звено) ионита;

Kat⁺ – фиксированный катион матрицы;

RKat⁺OH⁻ – анионит-ОН⁻ – активная ОН-форма анионообменного сорбента, содержащего способные к обмену гидроксид-ионы;

RKat⁺An⁻ – анионит-анион – солевая (хлоридная, карбонатная, сульфатная и др.) форма анионита, содержащего способные к обмену анионы.

Полиамфолиты представляют собой макромолекулы с кислотными и основными функциональными группами. Наиболее часто в качестве полиамфолитов используются полипептиды и белки.

Рабочие параметры ионитов

1. *Обменный потенциал* (ОП). Характеризует способность ионов вступать в обменную реакцию с ионитами. Различные ионы связываются с ионитом с разной степенью прочности, и чем больше величина обменного потенциала, тем эффективнее используемый ионит и больше его функциональные возможности для широкого круга ионов.

2. *Обменная ёмкость* (Е). Характеризует способность ионита связывать ионы противоположного знака и выражается молярной массой эквивалентов поглощенных ионов, приходящейся на единицу массы (1г) сухого или единицу объёма (1 мл) набухшего ионита.

$$E = \frac{5 V \cdot N \cdot 100}{a}$$

где: V – объём 0,1м раствора реагента, израсходованного на титрование фильтрата после ионообменного процесса;

N – молярная концентрация эквивалента раствора реагента;

a – навеска ионита.

Требования, предъявляемые к ионитам

1. Максимально возможная поглотительная способность.
2. Избирательный ионный обмен по отношению к компонентам разделяемой смеси.
3. Однородность, механическая прочность, не растворимость в элюенте и ограниченная набухаемость.

Применение ионообменной хроматографии

1. Разделение смесей ионов в различных областях применения хроматографии и концентрирование ионов из сильно разбавленных растворов.

2. Очистка биологических материалов, препаратов (витаминов, антибиотиков, ферментов).

3. Гидро- и теплоэнергетика: очистка и смягчение воды. Охрана окружающей среды: очистка воздуха от токсичных компонентов, опреснение воды, очистка сточных вод и т.д.

Теоретические основы распределительной хроматографии.

Плоскостная хроматография

Распределительные хроматографические методы основаны на различном обменном или обменно-сорбционном распределении компонентов смеси между двумя несмешивающимися фазами, как правило, жидкими на

твёрдом носителе. Концентрационный коэффициент распределения K_r в этих методах выражают уравнением:

$$K_r = \frac{C_{НФ}}{C_{ПФ}}$$

$C_{НФ}$ – молярная концентрация вещества в неподвижной фазе (НФ);

$C_{ПФ}$ – молярная концентрация вещества в подвижной фазе (ПФ).

Это соотношение является выражением закона распределения Нернста. Чем больше различие в коэффициентах распределения нескольких компонентов, тем полнее будет достигнуто их разделение.

Механизм процессов распределения близок механизму адсорбционных процессов; отличие заключается в том, что роль сорбента выполняет не твёрдая поверхность адсорбента, а неподвижный растворитель, сорбированный на поверхности твёрдого носителя. Распределение происходит за счет сил межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, как и в адсорбционной хроматографии.

Обычно различают такие разновидности распределительной хроматографии как *колоночную* и *плоскостную* хроматографию. Последняя группа представлена нисходящей, восходящей или радиальной хроматографией на бумаге или в закреплённых или незакреплённых тонких слоях сорбентов (ТСХ или ХТС).

Стадии анализа в методах плоскостной хроматографии

1. Подготовка бумаги или тонкого слоя сорбента на пластинах.
2. Нанесение анализируемых проб.
3. Хроматографирование в подходящей системе растворителей.
4. Детектирование разделённых зон на хроматограмме (обнаружение по окраске или определение после проявления или исследования в УФ свете). Идентификация компонентов.
5. Количественное определение разделённых компонентов.

Бумажная хроматография (БХ)

Распределительная бумажная хроматография – это метод разделения компонентов смеси, основанный на различии в коэффициентах их распределения между двумя несмешивающимися жидкими фазами, одна из которых нанесена на хроматографическую бумагу. На полоску фильтровальной бумаги для хроматографирования наносят небольшую порцию анализируемого раствора, затем элюируют компоненты подходящим растворителем или смесью растворителей. Растворитель анализируемого раствора, закрепляясь на полосках бумаги – носителя, выполняет роль неподвижной жидкой фазы, а подвижной жидкой фазой является элюент.

Метод БХ предложен Мартином и Гордоном в 1944 г.

Скорость перемещения (*подвижность*) компонентов смеси при разделении – величина постоянная при определённых условиях для каждого компонента в отдельности.

Подвижность в плоскостной хроматографии характеризуется

коэффициентом распределения R_f компонента, представляющим собой отношение величины смещения зоны вещества l_A на хроматограмме (расстояние от линии старта – места нанесения пробы – до центра пятна определяемого компонента смеси) к расстоянию перемещения фронта растворителя l_S за тот же промежуток времени (рис. 28).

$$R_f^A = \frac{l_A}{l_S}$$

Для идентификации веществ в БХ и ТСХ часто используют хроматографирование «со свидетелем» – контрольным веществом пробы.

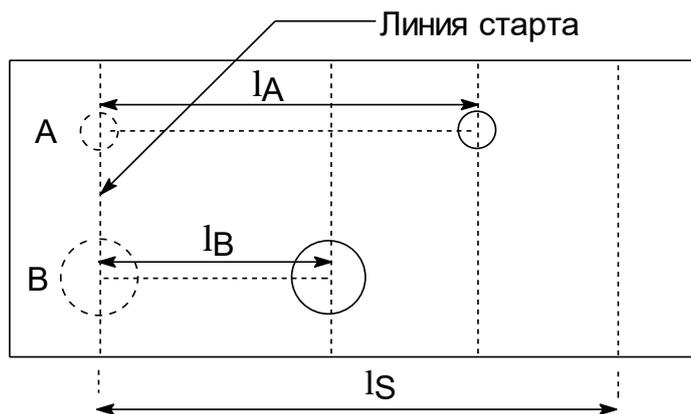


Рисунок 28. Определение коэффициента распределения

Концентрационный коэффициент распределения K_p и коэффициент подвижности R_f для определённого вещества находятся в пропорциональной зависимости:

$$\frac{1}{R_f} = 1 + \alpha \cdot K_p$$

α – константа, зависящая от типа и свойств носителя (бумаги)

На величину коэффициента R_f оказывают влияние примеси посторонних ионов в растворе, температура, неоднородность бумаги и т.д. Бумага должна быть специальной – марки «для хроматографии».

С методом радиальной БХ подробно знакомятся на практических занятиях в курсе качественного анализа, например, при разделении и обнаружении ионов Al^{3+} с ализарином, Ni^{2+} с диметилглиоксимом и т.д.

Достоинствами метода БХ являются простота эксперимента и доступность материалов и оборудования. *Недостатки* – длительность анализа и ограничения в выборе фаз.

Хроматография в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография – ТСХ)

Методы ТСХ основаны на разделении компонентов смеси в тонком слое сорбента, нанесённом на хроматографическую пластинку. Механизм разделения – распределительный, заключается в обратимом распределении

компонентов смеси между двумя несмешивающимися жидкостями подвижной фазы (элюентом) и неподвижной фазы, удерживаемой твёрдым носителем. В качестве НФ может служить сорбированная носителем вода. В случае анализа веществ, в значительной степени ионизированных в растворах, их распределение по фазам приобретает ионообменный характер.

Хроматография в тонком слое сорбента как аналитический метод была предложена в 1938 г. Н.А. Измайловым и Н.С. Шрайберг.

Группа методов ТСХ подразделяется по характеру нанесения твёрдого носителя на два варианта: ТСХ с незакреплённым или закреплённым слоями сорбентов. По способу выполнения ТСХ также, как и бумажная хроматография, может быть разделена на восходящую, нисходящую, горизонтальную и двумерную хроматографию.

В качестве твердых носителей НФ – сорбентов применяют оксид алюминия марки "для хроматографии", силикагель с различной степенью активности, диаметра частиц и влагоёмкости, целлюлозу. Основными требованиями к тонкому слою сорбента являются максимально возможная равномерность и однородность слоя. Оптимальная толщина слоя обычно составляет 200-500 мкм. Незакреплённый слой сорбента готовят, разравнивая сорбент по сухой обезжиренной пластинке до равномерной толщины. Пластинки с закреплённым слоем получают, заливая суспензией сорбента в воде или органическом растворителе и разравнивая со связывающим веществом (гипс, крахмал) во избежание рассыпания. В аналитической практике наиболее часто используют пластинки «Silufol»®, приготовленные в заводских условиях и имеющие закреплённый слой силикагеля на алюминиевой фольге.

Растворители для ПФ в ТСХ подбирают, учитывая их элюирующую способность, т.е. способность вытеснения ими распределённых в НФ компонентов. При выборе растворителей можно воспользоваться известными элюотропными рядами Траппе, Шталя или Стрейна, в которых растворители расположены в порядке возрастания их элюирующей способности.

Элюотропный ряд Траппе-Шталя: гексан – гептан – циклогексан – тетрахлорметан – трихлорэтилен – толуол – бензол – дихлорэтан – хлороформ – диэтиловый эфир – этилацетат – пиридин – ацетон – пропанол – этанол – метанол – вода.

Для получения системы с нужной элюирующей способностью смешивают два или более растворителей с различной полярностью (из начала и конца элюотропного ряда), и, меняя соотношение между ними, можно получить любую промежуточную полярность.

Хроматографирование проводят таким же образом, как и в бумажной хроматографии, используя камеры с герметично закрывающейся крышкой, насыщенные парами элюента. Используют нисходящее, восходящее и горизонтальное хроматографирование.

Детектирование в качественном анализе компонентов осуществляют по естественной окраске пятен на хроматограмме или проводят проявление подходящим реагентом, или рассматривают в УФ свете. Для детектирования

применяют как универсальные, так и специфические реагенты. Последние используют индивидуально с учётом функциональных групп определяемого компонента. К универсальным реагентам относятся: концентрированная серная кислота, фосфорномолибденовая или фосфорновольфрамовая кислоты, йод и др. Идентификация веществ проводится по коэффициенту подвижности R_f . Хроматографирование в ТСХ также, как и в БХ, часто проводят «со свидетелем».

Количественное определение компонентов в ТСХ осуществляют прямыми традиционными методами (сравнение площади пятен анализируемых компонентов и стандарта), а также инструментальными методами (например, денситометрически по сравнению оптических плотностей разделённых зон). Можно использовать и непрямые методы, при которых компонент вымывают из тонкого слоя, а затем определяют классическими методами.

Контрольные задания

1. В чем сущность хроматографического разделения по методу:
 - а) газоадсорбционной хроматографии;
 - б) газожидкостной хроматографии;
 - в) распределительной жидкостно-жидкостной хроматографии;
 - г) осадочной хроматографии;
 - д) тонкослойной хроматографии;
 - е) ионообменной хроматографии?
2. Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Назовите наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостно-адсорбционной хроматографии.
3. Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?
4. Дайте определения следующих понятий:
 - а) высота хроматографического пика;
 - б) ширина хроматографического пика;
 - в) приведенный удерживаемый объем;
 - г) общий удерживаемый объем.
4. В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?
5. В чем сущность методов количественного анализа:
 - а) абсолютной калибровки;
 - б) внутренней нормализации (нормировки);
 - в) внутреннего стандарта?
6. Приведите примеры аналитических определений методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге, укажите основные способы измерений при количественных определениях.
7. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент:	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S , мм ²	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

8. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить процент непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято толуола, г	12,7500
Внесено этилбензола, г	1,2530
$S_{\text{толуола}}$, мм ²	307
$k_{\text{толуола}}$	1,01
$S_{\text{этилбензола}}$, мм ²	352
$k_{\text{этилбензола}}$	1,02

9. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску 0,2480 NiCl₂ · 6H₂O растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Постройте калибровочный график в координатах $h - C_{\text{Ni}}$ и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если высота пиков стандартных растворов равна $h_1 = 25,5$; $h_2 = 37,5$; $h_3 = 61,3$, а высота пика исследуемого раствора равна $h_x = 49,0$ мм.

КОМБИНИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Развитие и современные тенденции совершенствования структурных методов инструментального органического анализа
2. Хромато-масс-спектрометрия

Развитие и современные тенденции совершенствования структурных методов инструментального органического анализа

В рамках классической аналитической химии всегда ставились и решались две основных проблемы, отвечающие на вопросы: "что?" (качественный анализ) и "сколько?" (количественные методы). Примерно с середины XX века начинается подробное обсуждение вопроса "в какой форме?" (например, изомерной).

Традиционный подход к классификации огромного числа форм органических соединений хорошо известен. Однако в органическом анализе лишь в последнее время начинают разрабатываться принципы исследования пространственных изомерных форм органических соединений. С развитием инструментальных методов анализа направление исследования изомерных форм, структур все чаще обсуждается, расширяется и развивается. В 70-90 гг. этого века появляется и нарастает проблема, решающая вопрос "где и как расположено?"

Наряду с качественным и количественным разделами анализа, границы между которыми в значительной степени становятся размытыми, всё большее распространение стали получать так называемые "вещественный" анализ (speciation) и структурный анализ.

Одной из основных задач органического структурного анализа является определение строения органических соединений и компонентов систем: установление структурной формулы, а также "тонких" особенностей кристаллического строения молекулы (конфигурация, конформации) и её поведения в растворах (таутомерные формы).

Концепция структурного анализа в целом ещё только начинает разрабатываться. Практически отсутствуют отдельные издания, монографии. Одна из причин этого заключается в том, что структурный анализ, его элементы рассматриваются в пограничных разделах неорганической, органической, биологической, физической химии. Единая обобщающая система, теория структурного анализа пока, насколько известно, не опубликованы. Значительной в настоящее время является потребность в структурном анализе физико-химических, химических, биохимических процессов. Необходимость в структурном анализе появилась вследствие развития электроники, теории информации, биологических дисциплин (сенсорные биометоды анализа; биодоступность, фармакокинетика), совершенствования природоохранных мероприятий и др.

Практика органического структурного анализа практически полностью основана на инструментальных методах. Среди них наибольшее значение

имеют оптические и электроаналитические методы: УФ, ИК, ЭПР, ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ.

Современное лицо структурного анализа формируют физико-химические (инструментальные) методы непосредственного анализа и компьютерной обработки результатов, расчёты, прогнозы протекания процессов и т.д.

Ниже приведены некоторые современные направления и методы структурного химического анализа.

1. Микроструктурный уровень. Атомные и электронные структурные методы. Электронные переходы, их анализ.

2. Конформационный анализ взаимного пространственного расположения фрагментов молекул.

3. Корреляционный кинетический анализ протекания органических реакций.

4. Тонкий структурный анализ органических соединений. Прототропные и таутомерные равновесия в растворах. Применение комбинированных ("hyphenated", "coupled") методов разделения – концентрирования – определения в анализе многокомпонентных органических систем.

Непосредственными современными методами структурного органического анализа являются УФ, ИК, ЯМР спектроскопия, ЭПР, масс-спектрометрия и рентгеноструктурные исследования.

5. Эволюционный химический анализ. Современные структурные методы могут быть представлены в компьютерной форме анализа. За рубежом существует и совершенствуется система СВАС (Computer Based Analytical Chemistry), основанная на базах аналитических данных. Нами используются компьютерные программы расчёта геометрии и энергетических параметров молекул методами MNDO и CNDO, графические системы Atom-Atom и Alchemy для сравнительных расчётов и построения изображений и объёмных моделей молекул, например, по Стюарту-Бриглебу.

Перспективы развития методов органического анализа, в том числе инструментальных структурных методов (ИСМА), заключаются в следующих направлениях:

1. Разработка междисциплинарных теоретических положений ИСМА, составление обзоров имеющейся информации.

2. Совершенствование методов структурного анализа и их использование в определении биологически активных соединений и природных компонентов, расшифровке особенностей их строения.

3. Совершенствование комбинированных методов анализа и их практическое использование (например, хромато-масс-спектрометрия).

4. Компьютерная обработка результатов анализа, составление и пополнение баз данных, молекулярное моделирование.

В научно-исследовательской работе структурный химический анализ используется в установлении структуры новых органических соединений, обладающих биологической активностью и потенциально активных.

Проводится компьютерная обработка структурных данных и расчёт методами MNDO и Alchemy, ведется сравнение расчётных и экспериментальных структурных параметров. Разрабатывается анализ строения препаратов, внедряемых в медицинскую практику и их метаболитов, исследование строения комплексов биологически активных веществ с металлами и биологическими субстратами.

Хромато-масс-спектрометрия

Хромато-масс-спектрометрия (хроматомасс-спектрометрия, ХМС), комбинированный метод прямого качественного и количественного химического анализа сложных смесей, сочетающий хроматографическое разделение веществ с их масс-спектрометрическим анализом.

Метод ГХ/МС широко применяется и в 21 в., хотя термин «хроматомасс-спектрометрия» сегодня включает жидкостную хроматографию/масс-спектрометрию (ЖХ/МС), суперкритическую флюидную хроматографию/масс-спектрометрию (СФХ/МС), ионную хроматографию/масс-спектрометрию (ИХ/МС), капиллярный электрофорез/масс-спектрометрию (КЭ/МС). ХМС даёт возможность анализа смесей, состоящих из тысяч химических соединений, и используется для различных аналитов: от неорганических ионов до сложнейших биополимеров, включая белки, углеводы, нуклеиновые кислоты.

Анализируемая смесь вводится в хроматограф, где её компоненты разделяются и поочерёдно поступают в масс-спектрометр. Ионизация, разделение образовавшихся ионов и их регистрация дают возможность получить масс-спектры. Результат включает хроматограмму образца и масс-спектр каждого компонента. По ним можно провести идентификацию и оценить количество компонентов в исходном образце.

Принципиальная совместимость масс-спектрометра и хроматографа обусловлена тем, что в обоих случаях анализируемое вещество находится в газовой фазе, рабочие температурные интервалы одинаковы, пределы обнаружения (чувствительность) близки. Различие состоит в том, что в ионном источнике масс-спектрометра поддерживается высокий вакуум (10^{-5} — 10^{-6} Па), тогда как давление в хроматографической колонке 10^5 Па. Для понижения давления используют молекулярный сепаратор, который одним концом соединен с выходом хроматографической колонки, а другим - с ионным источником масс-спектрометра. Сепаратор удаляет из газового потока, выходящего из колонки, основную часть газа-носителя, а вещество пропускает в масс-спектрометр. При этом давление на выходе колонки понижается до рабочего давления в масс-спектрометре. Принцип действия молекулярных сепараторов основан либо на различии подвижности молекул газа-носителя и анализируемого вещества, либо на их различной проницаемости через полупроницаемую мембрану. В промышленности чаще всего применяют эжекторные сепараторы, работающие по первому принципу. Одностадийные сепараторы этого типа содержат две форсунки с отверстиями небольшого диаметра, которые установлены точно напротив друг друга. В объеме между форсунками создается давление 1,33 Па.

Газовый поток из хроматографической колонки через первую форсунку со сверхзвуковой скоростью попадает в область вакуума, где молекулы распространяются со скоростями, обратно пропорциональными их массе. В результате более легкие и быстрые молекулы газа-носителя откачиваются насосом, а более медленные молекулы органического вещества попадают в отверстие второй форсунки, а затем в ионный источник масс-спектрометра. Некоторые приборы снабжены двухстадийным сепаратором, снабженным еще одним подобным блоком форсунок. В объеме между ними создается высокий вакуум. Чем легче молекулы газа-носителя, тем эффективнее они удаляются из газового потока и тем выше обогащение органическим веществом.

Наиболее удобный для хромато-масс-спектрометрии газ-носитель - гелий. Эффективность работы сепаратора, т. е. отношение количества вещества в газовом потоке, выходящем из колонки, к его количеству, поступающему в масс-спектрометр, в значит. степени зависит от расхода газа-носителя, попадающего в сепаратор. При оптимальном расходе 20-30 мл/мин в масс-спектрометр поступает более 60% анализируемого вещества. Такой расход газа-носителя типичен для насадочных колонок. В случае использования капиллярной хроматографической колонки расход газа-носителя не превышает 2-3 мл/мин, поэтому на ее выходе в газовый поток добавляют дополнительное количество газа-носителя, чтобы скорость потока, поступающего в сепаратор, достигла 20-30 мл/мин. Тем самым обеспечивается наилучшая эффективность сепаратора.

Гибкие кварцевые капиллярные колонки могут вводиться непосредственно в ионный источник. В этом случае ионный источник должен быть обеспечен мощной откачивающей системой, поддерживающей высокий вакуум.

В масс-спектрометрах, соединенных с газовыми хроматографами, применяется ионизация электронным ударом, химическая или полевая. Хроматографические колонки должны содержать труднолетучие и термостабильные стационарные жидкие фазы, чтобы масс-спектр их паров не налагался на спектр анализируемого вещества.

Анализируемое вещество (обычно в растворе) вводится в испаритель хроматографа, где мгновенно испаряется, а пары в смеси с газом-носителем под давлением поступают в колонку. Здесь происходит разделение смеси, и каждый компонент в токе газа-носителя по мере элюирования из колонки поступает в сепаратор. В сепараторе газ-носитель в основном удаляется и обогащенный веществом газовый поток поступает в ионный источник масс-спектрометра, где молекулы ионизируются. Число образующихся при этом ионов пропорционально количеству поступающего вещества. С помощью установленного в масс-спектрометре датчика, реагирующего на изменение полного ионного тока, записывают хроматограммы. Масс-спектрометр можно рассматривать как универсальный детектор к хроматографу. Одновременно с записью хроматограммы в любой ее точке, обычно на вершине хроматографич. пика, может быть зарегистрирован масс-спектр, позволяющий установить строение вещества.

Важное условие работы прибора - быстрая запись масс-спектра, который должен регистрироваться за время, гораздо меньшее, чем время выхода хроматографического пика. Медленная запись масс-спектра может исказить соотношение интенсивностей пиков в нем. Скорость регистрации масс-спектра (скорость сканирования) определяется масс-анализатором. Наименьшее время сканирования полного масс-спектра (несколько миллисекунд) обеспечивает квадрупольный анализатор. В современных масс-спектрометрах, снабженных ЭВМ, построение хроматограмм и обработка масс-спектров производится автоматически. Через равные промежутки времени по мере элюирования компонентов смеси регистрируются масс-спектры, количественные характеристики которых накапливаются в памяти ЭВМ. Для каждого сканирования производится сложение интенсивностей всех регистрируемых ионов. Т. к. эта суммарная величина (полный ионный ток) пропорциональна концентрации вещества в ионном источнике, то ее используют для построения хроматограммы (эта величина откладывается по оси ординат, по оси абсцисс - время удерживания и номер сканирования). Задавая номер сканирования, можно вызвать из памяти масс-спектр в любой точке хроматограммы.

Как описано выше, могут быть проанализированы смеси веществ, достаточно хорошо разделяемые на подходящих колонках. Иногда удается исследовать и неразрешенные хроматографические пики. Исследуемые вещества должны быть термически стабильны, хроматографически подвижны в интервале рабочих температур колонки, легко переводиться в паровую фазу при температуре испарителя.

Если вещества не удовлетворяют этим требованиям, их можно химически модифицировать (силилированием, алкилированием или ацилированием гидроксид-, карбоксид-, меркапто-, аминогрупп).

Чувствительность хромато-масс-спектрометрии (обычно 10^{-6} - 10^{-9} г) определяется чувствительностью детектора масс-спектрометра. Более чувствительна (10^{-12} - 10^{-15} г) разновидность хромато-масс-спектрометрии – масс-фрагментография, называемая также селективным ионным или многоионным детектированием. Суть ее состоит в том, что запись хроматограмм осуществляется не по полному ионному току, а по наиболее характерным для данного вещества ионам. Этот вид хромато-масс-спектрометрии используют для поиска, идентификации и количественного анализа вещества с известным масс-спектром в составе сложной смеси. Осуществляют масс-фрагментографию на хромато-масс-спектрометрах с использованием спец. устройства - многоионного детектора либо с помощью ЭВМ, которая может строить хроматограммы по одному или нескольким ионам. Такая хроматограмма, в отличие от обычной, содержит пики лишь тех компонентов, в масс-спектрах которых есть такие ионы. Анализ проводят с применением внутреннего стандарта, в качестве которого часто используют аналог искомого вещества, меченный стабильными изотопами (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O). Если задачей анализа является количественное определение конкретных микрокомпонентов, для повышения

чувствительности используют масс-фрагментографию (мониторинг заданных ионов, селективное ионное детектирование), когда масс-спектрометр настроен на регистрацию характеристических ионов с заданными значениями m/z . Этот метод чувствительнее на два порядка и эффективен для суперэкоотоксикантов. Новейшим вариантом масс-фрагментографии для определения целевых аналитов является тандемная ХМС в режиме мониторинга заданных реакций, когда регистрируют фрагментацию выбранного иона-предшественника с образованием известного иона-продукта. Селективность определения повышается, поскольку фрагментный характеристический ион образуется из характеристического иона-предшественника.

Один из самых надёжных методов ХМС – одновременная регистрация двух реакций фрагментации иона-предшественника с образованием наиболее интенсивного сигнала иона-продукта для количественного определения и второго по интенсивности – для подтверждения идентификации аналита.

Другой вариант хромато-масс-спектрометрии заключается в сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Метод предназначен для анализа смесей труднолетучих, полярных веществ, не поддающихся анализу методом ГЖХ. Для сохранения вакуума в ионном источнике масс-спектрометра необходимо удалять растворитель, поступающий из хроматографа со скоростью 0,5-5 мл/мин. Для этого часть жидкого потока пропускают через отверстие в несколько мкм, в результате чего образуются капли, которые далее попадают в обогреваемую зону, где большая часть растворителя испаряется, а оставшаяся вместе с веществом попадает в ионный источник и ионизируется химически.

В ряде промышленных приборов реализован принцип ленточного транспортера. Элюат из колонки попадает на движущуюся ленту, которая проходит через обогреваемую ИК излучением камеру, где испаряется растворитель. Затем лента с веществом проходит через область, обогреваемую др. нагревателем, где испаряется анализируемое вещество, после чего оно поступает в ионный источник и ионизируется. Более эффективный способ сочетания высокоэффективного газо-жидкостного хроматографа и масс-спектрометра основан на электро- и термораспылении. В этом случае элюат пропускают через капилляр, нагретый до 150 °С, и распыляют в вакуумную камеру. Ионы буфера, присутствующие в растворе, участвуют в ионообразовании. Образовавшиеся капли несут положительный, или отрицательный заряд. Вдоль капли из-за малого ее диаметра создается высокий градиент электрического поля, причем по мере распада капель этот градиент возрастает. При этом происходит десорбция из капель протонированных молекулярных ионов или кластеров.

Контрольные анализы

1. ПМР-, УФ-, ИК спектры соединения C_8H_{10} представлены на рис. 1, 2 (в растворе циклогексана) и 3. Определите строение соединения.

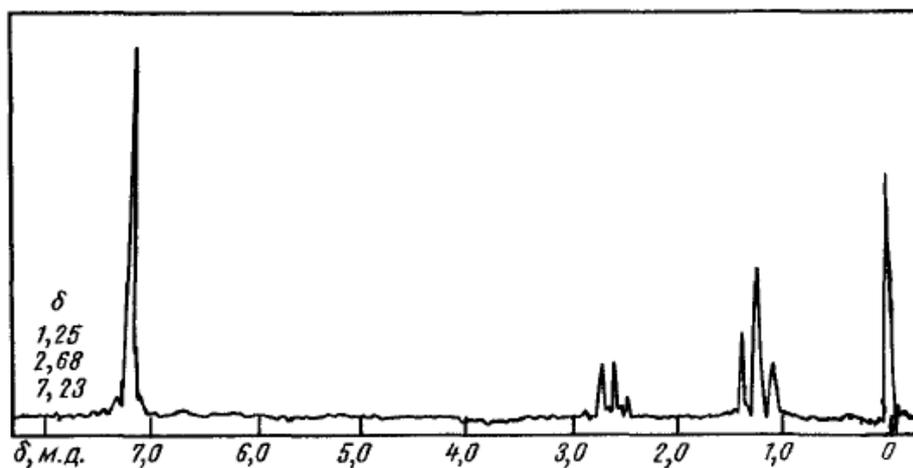


Рис. 1

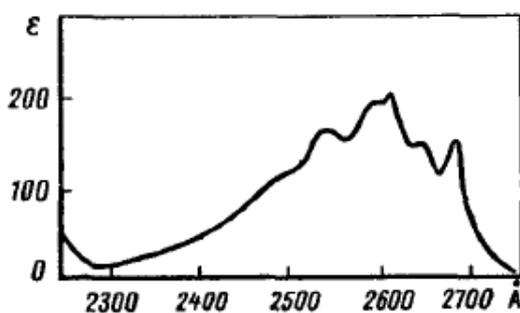


Рис. 2

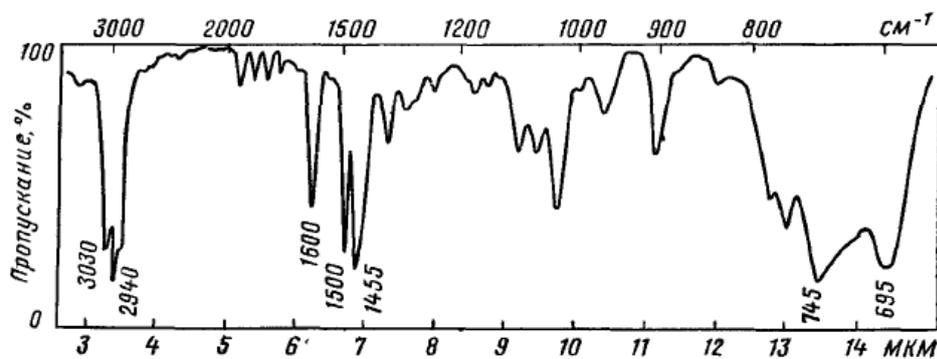


Рис. 3

2. Установите строение соединения $C_8H_8O_2$ по его УФ-, ИК-, ПМР- и масс-спектрам, которые приведены на рис. 4 (раствор в этаноле), 5 (KBr), 6 и 7.

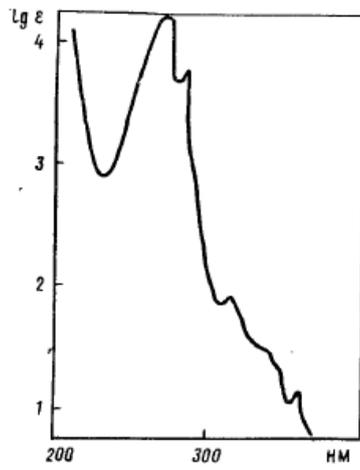


Рис. 4

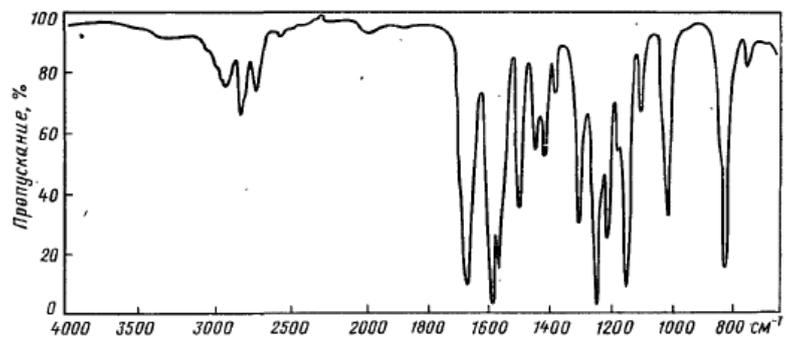


Рис. 5

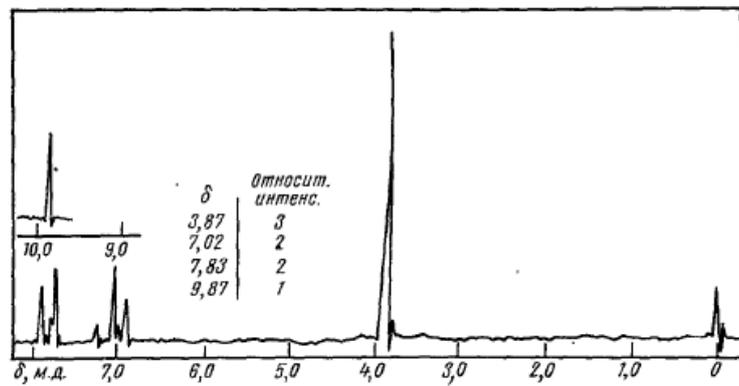


Рис. 6

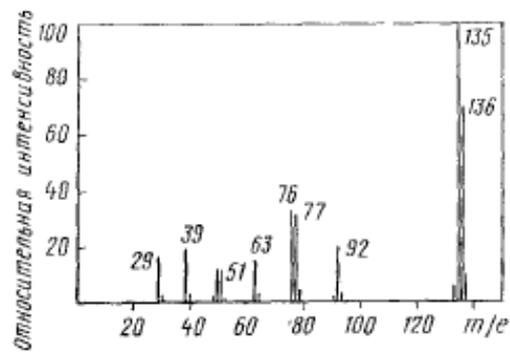
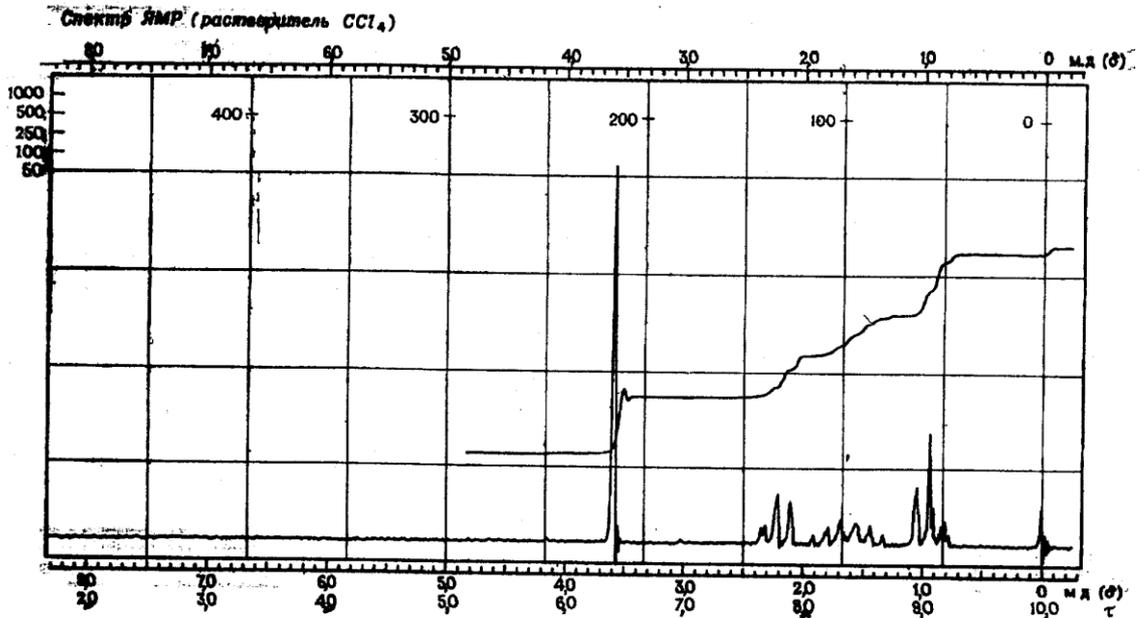
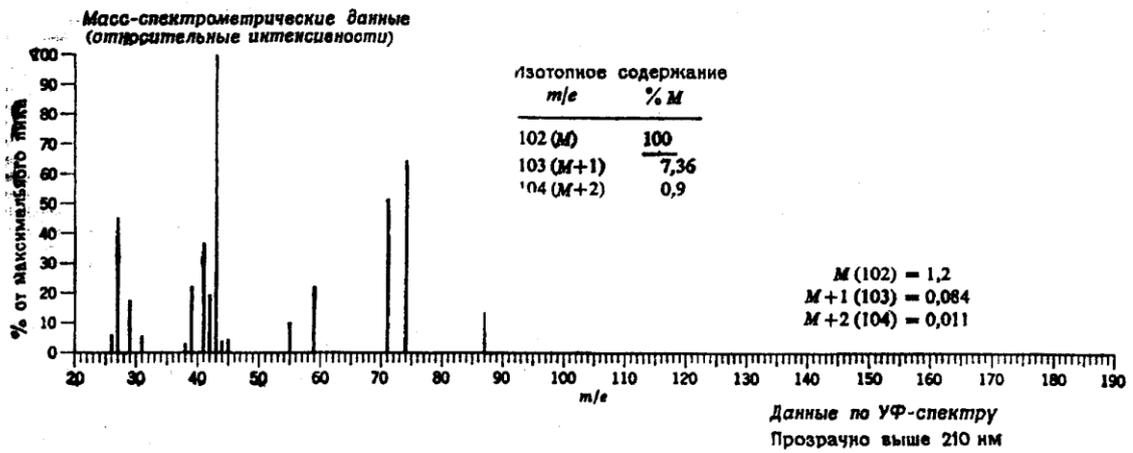
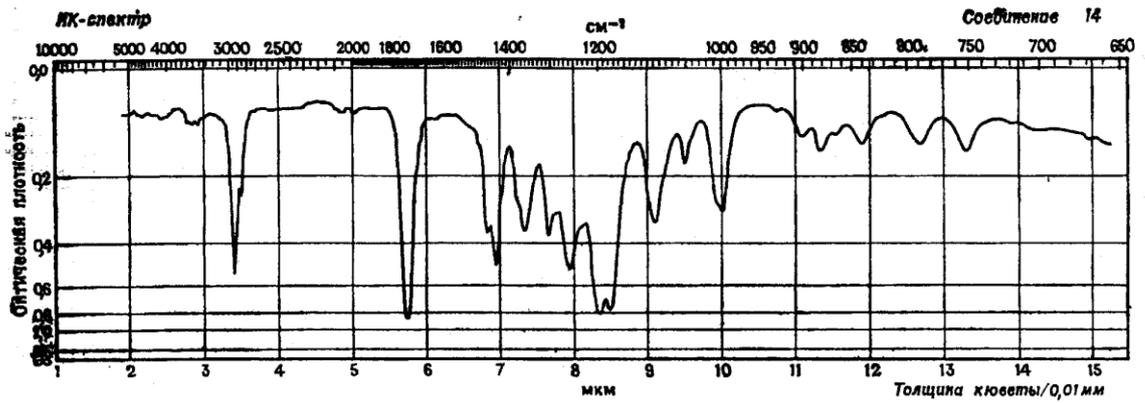


Рис. 7

3. Идентифицируйте вещество по его спектрам.



Итоговые тестовые задания

(0-65, С-)

1. Какой метод классифицируется по характеру взаимодействия вещества с полем, излучением или потоком частиц или по свойствам молекул либо веществ?
 - А) химический метод анализа
 - В) физический метод анализа
 - С) физико-химический метод анализа
 - Д) электрохимический метод анализа
 - Е) хроматографический метод анализа
2. Какие методы основаны на изучении спектров веществ?
 - А) радиометрические
 - В) оптические
 - С) спектральные
 - Д) хроматографические
 - Е) электрохимические
3. Какие методы основаны на явлениях, происходящих в электролитической ячейке?
 - А) радиометрические
 - В) оптические
 - С) спектральные
 - Д) хроматографические
 - Е) электрохимические
4. Какие методы основаны на разделении и анализе смесей?
 - А) радиометрические
 - В) оптические
 - С) спектральные
 - Д) хроматографические
 - Е) электрохимические
5. Какие методы исследуют зависимость интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны?
 - А) радиометрические
 - В) оптические
 - С) спектроскопические
 - Д) хроматографические
 - Е) электрохимические
6. Какие типы переходов формируют спектр?
 - А) атомные, молекулярные
 - В) ядерные, нуклонные
 - С) фазовые, обращенно-фазовые
 - Д) магнитные, электрические, тепловые
 - Е) электронные, колебательные, вращательные
7. Какие спектры используют в анализе?
 - А) поглощения, испускания, рассеивания

- В) ионные, фазовые
 - С) электронные, позитронные
 - Д) магнитные, электромагнитные
 - Е) тепловые, электрические
8. Как называют экспериментальное определение свойств вещества или параметров молекулы?
- А) прямая задача метода анализа
 - В) обратная задача метода анализа
 - С) решаемая задача метода анализа
 - Д) корректная задача метода анализа
 - Е) некорректная задача метода анализа
9. Как называют определение физических свойств веществ или параметров молекул на основе данных эксперимента?
- А) прямая задача метода анализа
 - В) обратная задача метода анализа
 - С) решаемая задача метода анализа
 - Д) корректная задача метода анализа
 - Е) некорректная задача метода анализа
10. Какие условия определяют корректность поставленной задачи исследования?
- А) многовариантность решения
 - В) однозначность решения
 - С) существуют решения для любых экспериментальных данных
 - Д) некоррелируемость
 - Е) устойчивость к изменениям данных
11. Какое условие указывает на некорректность поставленной задачи исследования?
- А) многовариантность решения
 - В) однозначность решения
 - С) существуют решения для всех экспериментальных данных
 - Д) коррелируемость
 - Е) устойчивость к изменениям данных
12. Какой метод основан на изучении спектров масс ионов?
- А) кондуктометрия
 - В) спектроскопия
 - С) гравиметрия
 - Д) масс-спектрометрия
 - Е) хроматография
13. Какой метод анализа химического состава веществ основан на использовании радиоактивных изотопов и ядерных излучений?
- А) радиометрия
 - В) спектроскопия
 - С) гравиметрия
 - Д) масс-спектрометрия
 - Е) хроматография

14. Какие электроды используют в электрохимических методах исследования для фиксации изменения потенциала (эдс)?
- А) платиновый, ртутный
 - В) индикаторный, сравнения, вспомогательный
 - С) рабочий, индикаторный
 - Д) вспомогательный, дополнительный
 - Е) катод, анод
15. Какой метод основан на выделении определяемого вещества на электроде в результате электролиза?
- А) кондуктометрия
 - В) потенциометрия
 - С) электрогравиметрия
 - Д) полярография
 - Е) амперометрия
16. Какой процесс лежит в основе электрогравиметрии?
- А) гидролиз
 - В) диссоциация
 - С) аммонолиз
 - Д) электролиз
 - Е) сольволиз
17. Каким образом возникает электрический ток в гальваническом элементе?
- А) восстановление металла
 - В) растворение анода
 - С) химическая реакция
 - Д) внешний источник тока
 - Е) разность потенциалов
18. Для чего используют электрогравиметрию?
- А) для осаждения металлов и определения их масс.
 - А) для установления структуры молекул
 - С) для выявления электрохимических свойств веществ
 - Д) для изучения химических свойств веществ
 - Е) для определения потенциала
19. Какой метод анализа основан на измерении электропроводности растворов?
- А) кондуктометрия
 - В) потенциометрия
 - С) электрогравиметрия
 - Д) полярография
 - Е) амперометрия
20. Как называют результат диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения?
- А) электрохимический процесс
 - В) электропроводность раствора
 - С) электродная реакция

- D) электрохимическая реакция
E) сопротивление раствора
21. Какой фактор не влияет на электропроводность раствора?
A) число и скорость мигрирующих ионов
B) количество переносимых ионами зарядов
C) температура
D) природа растворителя
E) сила тока
22. Как называют влияние молекул растворителя на миграцию ионов и, соответственно, электропроводность раствора в электролитической ячейке?
A) диссоциация
B) растворение
C) электрофоретический эффект
D) релаксационный эффект
E) сольватационный эффект
23. Как называют влияние ионов раствора на миграцию противоположно заряженных ионов и, соответственно, электропроводность раствора в электролитической ячейке?
A) диссоциация
B) ассоциация
C) электрофоретический эффект
D) релаксационный эффект
E) сольватационный эффект
24. Какая формула соответствует удельной электропроводности раствора?
A) $\alpha_{абс} = X_{ист} - X_{эксп}$
B) $\kappa = \alpha c F (z_+ u_+ + z_- u_-)$
C) $\lambda = (1000 / c) \kappa$
D) $A = \lg I_0 / I$
E) $A = \varepsilon l c$
25. Какая формула соответствует эквивалентной электропроводности раствора?
A) $\alpha_{абс} = X_{ист} - X_{эксп}$
B) $\kappa = \alpha c F (z_+ u_+ + z_- u_-)$
C) $\lambda = (1000 / c) \kappa$
D) $A = \lg I_0 / I$
E) $A = \varepsilon l c$
26. Как изменится электропроводность раствора с увеличением концентрации электролита?
A) увеличится
B) уменьшится
C) увеличится, затем уменьшится
D) уменьшится, затем увеличится
E) не изменится
27. Что является измеряемым сигналом в кондуктометрии?

- A) потенциал
 - B) электропроводность раствора
 - C) эдс
 - D) сила тока
 - E) поглощение светового потока
28. Какой метод позволяет путем непосредственного измерения электропроводности раствора определять концентрацию электролита?
- A) прямая кондуктометрия
 - B) прямая потенциометрия
 - C) прямая амперометрия
 - D) полярография
 - E) электрогравиметрия
29. По какой формуле рассчитывают константу электролитической ячейки для кондуктометрического анализа?
- A) $A = L / S$
 - B) $R_{я} = R (R_2 / R_1)$
 - C) $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
 - D) $a_{\text{отн}} = (a_{\text{абс}} / X_{\text{ист}}) 100\%$
 - E) $A = - \lg T$
30. По какой причине кондуктометрические измерения не точны при постоянном токе?
- A) низкая избирательность метода
 - B) недостаточная чувствительность метода
 - C) поляризация электродов
 - D) электродные процессы протекают не до конца
 - E) наступает электрохимическое равновесие
31. Для чего используют кондуктометрию?
- A) определение концентрации смесей
 - B) определение концентрации мутных растворов
 - C) выявление структуры молекул
 - D) определение концентрации окрашенных растворов
 - E) определение потенциала электродов
32. Какой метод основан на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов?
- A) кондуктометрия
 - B) потенциометрия
 - C) электрогравиметрия
 - D) полярография
 - E) амперометрия
33. Для чего используют потенциометрию?
- A) разделение смесей
 - B) изучение электродных процессов
 - C) выявление структуры молекул
 - D) определение концентрации вещества
 - E) измерение светопоглощения

34. Что является измеряемым сигналом в потенциометрии?
- сопротивление раствора
 - электропроводность раствора
 - эдс
 - сила тока
 - поглощение светового потока
35. Как называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации компонентов электродных реакций?
- индикаторный
 - сравнения
 - вспомогательный
 - катод
 - анод
36. Как называют электрод, потенциал которого постоянен, известен и не зависит от концентрации компонентов электродных реакций?
- индикаторный
 - сравнения
 - вспомогательный
 - катод
 - анод
37. Какая формула соответствует уравнению Нернста?
- $A = L / S$
 - $R_y = R (R_2 / R_1)$
 - $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
 - $a_{\text{отн}} = (a_{\text{абс}} / X_{\text{ист}}) 100\%$
 - $A = - \lg T$
38. Как называют непосредственное определение активности или концентрации ионов раствора?
- прямая кондуктометрия
 - прямая потенциометрия
 - прямая амперометрия
 - полярография
 - электрогравиметрия
39. Что такое потенциометрическое титрование?
- определение точки эквивалентности при титровании с помощью ЭДС
 - определение точки эквивалентности при титровании с помощью электропроводности раствора
 - определение точки эквивалентности при титровании с помощью сопротивления раствора
 - определение точки эквивалентности при титровании с помощью силы тока
 - определение точки эквивалентности при титровании с помощью силы тока и напряжения
40. Какой метод исследования относится к неразрушающим?

- A) титрование
 - B) амперометрическое титрование
 - C) кондуктометрическое титрование
 - D) электрогравиметрия
 - E) потенциометрия
41. По какой причине не изменяется потенциал электрода сравнения, применяемый в потенциометрических измерениях?
- A) отсутствие электродной реакции
 - B) постоянство внешней среды
 - C) равенство потенциалов
 - D) постоянство внутренней среды электрода
 - E) разность потенциалов
42. Какой прибор применяют в потенциометрическом методе?
- A) кондуктометр
 - B) pH-метр
 - C) амперметр
 - D) вольтметр
 - E) полярограф
43. Как называют метод, основанный на измерении силы тока и напряжения в зависимости от концентрации вещества?
- A) кондуктометрия
 - B) потенциометрия
 - C) амперометрия
 - D) полярография
 - E) электрогравиметрия
44. Какую зависимость отражают поляризационные кривые?
- A) зависимость силы тока от приложенного напряжения
 - B) зависимость эдс от концентрации
 - C) зависимость сопротивления раствора от концентрации
 - D) зависимость электропроводности раствора от концентрации
 - E) зависимость силы тока от концентрации
45. Что такое деполяризатор?
- A) прибор, используемый в полярографии
 - B) электрохимическое активное вещество
 - C) электролит, используемый в полярографии
 - D) электрод, используемый при полярографии
 - E) растворитель
46. Какая формула отражает зависимость между концентрациями исследуемого и стандартного растворов при полярографическом определении?
- A) $A = L / S$
 - B) $R_x = R (R_2 / R_1)$
 - C) $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
 - D) $c_x = c_{\text{ст}} h_x / h_{\text{ст}}$
 - E) $A = - \lg T$

47. Для чего используют полярографию?
- А) для осаждения металлов и определения их масс.
 - А) для установления структуры молекул
 - С) для определения концентрации вещества
 - Д) для изучения химических свойств веществ
 - Е) для определения потенциала электрода
48. Что такое полярограмма?
- А) график зависимости сопротивления раствора от концентрации вещества
 - В) график зависимости электропроводности от концентрации вещества
 - С) график зависимости силы тока и напряжения от концентрации вещества
 - Д) график зависимости эдс от концентрации вещества
 - Е) график зависимости силы тока от концентрации вещества
49. Какая формула отражает электрохимический процесс, протекающий при проведении полярографических измерений?
- А) $E = E_a - E_k + I R$
 - В) $R_x = R (R_2 / R_1)$
 - С) $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
 - Д) $c_x = c_{\text{ст}} h_x / h_{\text{ст}}$
 - Е) $A = - \lg T$
50. Какой метод основан на измерение предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при фиксированном напряжении между индикаторным электродом и электродом сравнения?
- А) кондуктометрия
 - В) потенциометрия
 - С) амперометрия
 - Д) полярография
 - Е) электрогравиметрия
51. Что является измеряемым сигналом в амперометрии?
- А) потенциал
 - В) электропроводность раствора
 - С) эдс
 - Д) сила тока
 - Е) поглощение светового потока
52. При каком потенциале проводят амперометрическое титрование?
- А) отвечающем области диффузионного тока
 - В) при максимальном напряжении
 - С) при минимальном напряжении
 - Д) при максимальной силе тока
 - Е) при минимальной силе тока
53. Что такое обратимая пара в электрохимическом процессе?
- В) исследуемое вещество и продукт его окисления
 - В) пара подвергающаяся обратимому окислению –

- восстановлению
- С) исследуемое вещество и продукт его восстановления
- Д) пара титрант-исследуемое вещество
- Е) титрант и продукт его взаимодействия с электродом
54. Как изменяется ток после точки эквивалентности при амперометрическом титровании обратимой пары исследуемого раствора необратимой парой титранта?
- А) увеличивается
- В) уменьшается
- С) не изменяется
- Д) увеличивается, затем уменьшается
- Е) уменьшается, затем увеличивается
55. Как изменяется ток после точки эквивалентности при амперометрическом титровании обратимой пары исследуемого раствора обратимой парой титранта?
- А) увеличивается
- В) уменьшается
- С) не изменяется
- Д) увеличивается, затем уменьшается
- Е) уменьшается, затем увеличивается
56. Какая зависимость отражает кривую амперометрического титрования?
- А) эдс от объема титранта
- В) сила тока от объема титранта
- С) сопротивление раствора от объема титранта
- Д) электропроводность раствора от объема титранта
- Е) потенциал от объема титранта
57. Какая зависимость отражает кривую кондуктометрического титрования?
- А) эдс от объема титранта
- В) сила тока от объема титранта
- С) сила тока и напряжение от объема титранта
- Д) электропроводность раствора от объема титранта
- Е) потенциал от объема титранта
58. Какая зависимость отражает кривую потенциометрического титрования?
- А) эдс от объема титранта
- В) сила тока от объема титранта
- С) сила тока и напряжение от объема титранта
- Д) электропроводность раствора от объема титранта
- Е) сопротивление раствора от объема титранта
59. Какая зависимость отражает кривую поляграфического титрования?
- А) эдс от объема титранта
- В) сила тока от объема титранта
- С) сила тока и напряжение от объема титранта

- D) электропроводность раствора от объема титранта
E) сопротивление раствора от объема титранта
60. На чем основаны спектральные методы анализа?
A) электролиз
B) спектры поглощения и излучения
C) светопоглощение
D) электродные реакции
E) ядерные реакции
61. Чем обусловлено УФ и видимое излучение исследуемого вещества?
A) ядерные процессы
B) электронные переходы во внутренних энергетических оболочках атома
C) электронные переходы во внешних энергетических оболочках атома
D) переходы между колебательными и вращательными уровнями молекул...
E) изменение ориентации спинов электронов или ядер атомов
62. Чем обусловлено поглощение инфракрасное излучение исследуемого вещества?
A) ядерные процессы
B) электронные переходы во внутренних энергетических оболочках атома
C) электронные переходы во внешних энергетических оболочках атома
D) переходы между колебательными и вращательными уровнями молекул
E) изменение ориентации спинов электронов или ядер атомов
63. Что изучает спектроскопия?
A) спектры излучения или поглощения атомов
B) спектры излучения или поглощения молекул
C) спектры излучения или поглощения ионов
D) спектры излучения или поглощения радикалов
E) спектры излучения или поглощения микрочастиц
64. Что позволяет определить идентификация спектральных линий?
A) электромагнитные свойства вещества
B) количественный состав вещества
C) качественный состав вещества
D) электрохимические свойства вещества
E) физические свойства вещества
65. Что позволяет определить измерение интенсивности спектральных линий?
A) электромагнитные свойства вещества
B) количественный состав вещества
C) качественный состав вещества

- D) электрохимические свойства вещества
E) физические свойства вещества
66. Какое значение данных титрования соответствует точке эквивалентности 1 мл – 0,2 мА, 2 мл – 0,3 мА, 3 мл – 0,4 мА, 4 мл – 0,4 мА, 5 мл – 0,4 мА?
- A) 1 мл
B) 2 мл
C) 3 мл
D) 4 мл
E) 5 мл
67. Какой метод основан на измерении поглощения светового потока прошедшего через окрашенный раствор?
- A) полярография
B) потенциометрия
C) спектроскопия
D) хроматография
E) фотометрия
68. Какие методы являются фотометрическими?
- A) спектроскопия
B) колориметрия
C) спектрофотометрия
D) радиометрия
E) фотоэлектрокориметрия
69. От чего зависит степень поглощения света в растворе?
- A) от концентрации растворителя
B) от содержания неокрашенных примесей
C) от состава раствора
D) от концентрации окрашенного компонента
E) от толщины рассматриваемого слоя раствора
70. Как изменится степень поглощения света при увеличении концентрации окрашенного компонента в растворе?
- A) увеличится
B) уменьшится
C) не изменится
D) увеличится, затем уменьшится
E) уменьшится, затем увеличится
71. Как изменится степень поглощения света при увеличении толщины поглощающего слоя?
- A) увеличится
B) уменьшится
C) не изменится
D) увеличится, затем уменьшится
E) уменьшится, затем увеличится
72. Какая формула отражает вычисление светопоглощения через изменение интенсивности светового потока?

- A) $a_{abc} = X_{ист} - X_{эксп}$
- B) $\kappa = \alpha c F (z_+ u_+ + z_- u_-)$
- C) $\lambda = (1000 / c) \kappa$
- D) $A = \lg I_0/I$
- E) $A = \varepsilon l c$

73.Какая формула отражает зависимость светопоглощения от концентрации окрашенного компонента в растворе?

- A) $a_{abc} = X_{ист} - X_{эксп}$
- B) $\kappa = \alpha c F (z_+ u_+ + z_- u_-)$
- C) $\lambda = (1000 / c) \kappa$
- D) $A = \lg I_0/I$
- E) $A = \varepsilon l c$

74.Какая формула отражает зависимость светопоглощения от прозрачности раствора?

- A) $E = E_a - E_k + I R$
- B) $R_y = R (R_2 / R_1)$
- C) $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
- D) $c_x = c_{ст} h_x / h_{ст}$
- E) $A = - \lg T$

75.Какая формула позволяет рассчитать концентрацию исследуемого раствора при использовании данных стандартного раствора в методе фотометрии?

- A) $E = E_a - E_k + I R$
- B) $R_y = R (R_2 / R_1)$
- C) $E = \text{const} + (0,059 / n) \lg a$
- D) $c_x = c_{ст} h_x / h_{ст}$
- E) $C_{исп} = A_{исп} / A_{ст} C_{ст}$

76.Что измеряется при помощи оценки различия световых потоков, выходящих из нулевого и окрашенного раствора?

- A) потенциал электрода
- B) поглощение света
- C) эдс
- D) сопротивление раствора
- E) концентрация вещества

77.В каком фотометрическом методе сравнение световых потоков осуществляется визуально?

- A) колориметрия
- B) фотоэлектроколориметрия
- C) спектрофотометрия
- D) спектроскопия
- E) спектрометрия

78.Каким образом происходит сравнение световых потоков в фотоэлектроколориметрии?

- A) визуально
- B) при помощи детектора

- C) при помощи фотоэлемента
 - D) при помощи анализатора
 - E) при помощи реактивов
79. Как изменится светопоглощение при увеличении прозрачности поглощенного раствора?
- A) увеличится
 - B) уменьшится
 - C) не изменится
 - D) увеличится, затем уменьшится
 - E) уменьшится, затем увеличится
80. Концентрацию каких растворов можно определять фотометрическими методами?
- A) твердых растворов
 - B) паст
 - C) смесей
 - D) прозрачных растворов
 - E) окрашенных растворов
81. Как называют характеристику результатов испытаний, определяемую близостью результатов повторных испытаний объекта?
- A) правильность
 - B) селективность
 - C) экспрессность
 - D) точность
 - E) воспроизводимость
82. Что является критерием воспроизводимости анализа?
- A) близкие значения данных серии
 - B) одинаковая абсолютная ошибка
 - C) одинаковая относительная ошибка
 - D) совпадение данных с данными, полученными другим методом
 - E) отсутствие абсолютной ошибки
83. Как называют характеристику результатов анализа, определяемую отсутствием грубых ошибок?
- A) правильность
 - B) селективность
 - C) экспрессность
 - D) практичность
 - E) воспроизводимость
84. Что является критерием правильности анализа?
- A) одинаковая абсолютная ошибка
 - B) одинаковая относительная ошибка
 - C) отсутствие промахов
 - D) отсутствие абсолютной ошибки
 - E) отсутствие относительной ошибки
85. Какой метод позволяет выделять чистые вещества из смесей?

- A) спектрофотометрия
 - B) спектроскопия
 - C) хроматография
 - D) радиометрия
 - E) амперометрия
86. Какие виды хроматографии соответствуют классификации по механизму разделения?
- A) газовая, жидкостная, газо-жидкостная
 - B) адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная
 - C) колоночная, капиллярная, плоскостная
 - D) фронтальная, вытеснительная, элюентная
 - E) бумажная, гель-хроматография
87. Какие виды хроматографии соответствуют классификации по агрегатному состоянию среды?
- A) газовая, жидкостная, газо-жидкостная
 - B) адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная
 - C) колоночная, капиллярная, плоскостная
 - D) фронтальная, вытеснительная, элюентная
 - E) бумажная, гель-хроматография
88. Какие виды хроматографии соответствуют классификации по форме проведения?
- A) газовая, жидкостная, газо-жидкостная
 - B) адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная
 - C) колоночная, капиллярная, плоскостная
 - D) фронтальная, вытеснительная, элюентная
 - E) бумажная, гель-хроматография
89. Какие способы получения хроматограмм возможны для жидкостной хроматографии?
- A) газовая, жидкостная, газо-жидкостная
 - B) адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная
 - C) колоночная, капиллярная, плоскостная
 - D) фронтальная, вытеснительная, элюентная
 - E) бумажная, гель-хроматография
90. Какой метод позволяет разделять смеси на основе различия сорбционных свойств компонентов?
- A) адсорбционная хроматография
 - B) ионообменная хроматография
 - C) распределительная хроматография
 - D) осадочная хроматография
 - E) гель-хроматография
91. Какой метод позволяет разделять смеси на основе неодинаковой способности к обмену?
- A) адсорбционная хроматография
 - B) ионообменная хроматография
 - C) распределительная хроматография

- D) осадочная хроматография
E) гель-хроматография
92. Какой метод позволяет разделять смеси на основе различного распределения веществ между двумя несмешивающимися растворителями?
- A) адсорбционная хроматография
B) ионообменная хроматография
C) распределительная хроматография
D) осадочная хроматография
E) гель-хроматография
93. Какой метод позволяет разделять смеси на основе различной растворимости осадков?
- A) адсорбционная хроматография
B) ионообменная хроматография
C) распределительная хроматография
D) осадочная хроматография
E) гель-хроматография
94. Какой метод позволяет разделять смеси на основе различия молекулярных масс?
- A) адсорбционная хроматография
B) ионообменная хроматография
C) распределительная хроматография
D) осадочная хроматография
E) гель-хроматография
95. Как называется метод, позволяющий разделять многокомпонентные смеси сорбционными способами?
- A) спектрофотометрия
B) хроматография
C) кондуктометрия
D) радиометрия
E) амперометрия
96. При каком способе хроматографии в колонку вводят порцию смеси и добавляют непрерывный поток растворителя?
- A) фронтальный
B) вытеснительный
C) элюентный
D) бумажный
E) капиллярный
97. При каком способе хроматографии в колонку вводят порцию смеси и добавляют раствор более сорбируемого вещества?
- A) фронтальный
B) вытеснительный
C) элюентный
D) бумажный
E) капиллярный

98. При каком способе хроматографии в колонку непрерывно вводят смесь?
- A) фронтальный
 - B) вытеснительный
 - C) элюентный
 - D) бумажный
 - E) капиллярный
99. Какой фильтрат получают первым при ионообменной хроматографии?
- A) соли ионов, вытесненных из ионита
 - B) соли ионов смеси, более способных к обмену
 - C) соли ионов, менее способных к обмену
 - D) соли всех ионов смеси
 - E) соли ионов смеси и вытесненных ионов
100. Какой фильтрат получают первым при проведении распределительной хроматографии?
- A) чистый растворитель
 - B) наиболее сорбируемое вещество
 - C) наименее сорбируемое вещество
 - D) вещество с наименьшим коэффициентом распределения
 - E) вещество с наибольшим коэффициентом распределения

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. Москва: Высшая школа, 1983. 240 с.
2. Агасян П. К., Николаева Е. Р., Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). Москва: Высшая школа, 1986;
3. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Москва: Высшая школа, 1972. 504 с.
4. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова Е.С. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Ленинград: Химия, 1988. 376 с.
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов. Под ред. О. М. Петрухина.- М.: Химия, 2001 г.
6. Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. Москва: Высшая школа, 1983. 248 с.
7. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. 528 с.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1976. 375 с.
9. Вайсбергер А. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Москва: Высшая школа, 1967. Кн. 1. 532 с.; Кн. 2. 800 с.
10. Валова В. Д., Абесадзе Л. Т. Физико-химические методы анализа. Практикум. Дашков и Ко, 2014 г.
11. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.1. и кН 2. М.: Дрофа, 2005 г.
12. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Часть 2. Москва: Высшая школа, 1989. 384 с.
13. Васильев В.П. Аналитическая химия: Сб. вопросов, упражнений и задач. - М.: Дрофа, 2003 г.
14. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. Москва: Высшая школа, 1979. 184 с.
15. Вязьмин С. Ю., Рябухин Д. С., Васильев А. В.. Электронная спектроскопия органических соединений. Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011 г, 43 с.
16. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. Москва: Высшая школа, 1987. 366 с.
17. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. Москва: Химия, 1986. 312 с.
18. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. Москва: Бином, Лаборатория знаний, 2008. 295 с.
19. Гольберт К.С., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. Москва: Химия, 1974. 375 с.
20. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-

химические методы анализа. Москва: Высшая школа, 1991. 256 с.

21. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001 г.

22. Жуховицкий А.А. (ред.). Основы жидкостной хроматографии. Москва: Мир, 1973. 264 с.

23. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. Москва: Наука/Интерпериодика, 2001. 286 с.

24. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Ленинград: Химия, 1986. 176 с.

25. Зилов Е.А. Химия окружающей среды. Учебное пособие. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2006. 148 с.

26. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. Учебник для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высшая школа, 1996. 461 с.

27. Золотов Ю.А. Методы химического анализа. Москва: ВШ. 2000 г.

28. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. Москва: Высшая школа, 1984. 336 с.

29. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. Москва: Высшая школа, 1979. 240 с.

30. Карасек Ф., Клемент Р., Введение в хромато-масс-спектрометрию. Пер. с англ., М.: Высшая школа, 1993 г.

31. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Москва: Химия, 1976. Кн. 2. С. 412-458.

32. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. Москва: Химия, 1977. Кн. 3. 488 с.

33. Лопатин Б. А., Теоретические основы электрохимических методов анализа, М.: Химия, 1975 г.

34. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.– М.: Химия, 1989 г.

35. Ляликов Ю.С., Булатов М.И., Бодю В.И., Крачуи С.В. Задачник по физико-химическим методам анализа — М.: Химия, 1972. — 268 с.

36. Набиванец Б.И., Мазуренко Е.А. Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979. 264 с.

37. Ногаре С.Д., Джуветт Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: Недра, 1966. 471 с.

38. Основы аналитической химии. Под ред Золотова Ю.А. Кн.1. и кН 2. М.: Высшая школа, 2004 г.

39. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2002 г.

40. Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А., Елагин Л.М. Физико-химические методы исследования в органической и биологической

химии. Москва: Просвещение, 1977. 176 с.

41. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 398 с.

42. Пентин Ю. В., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. Москва: Мир, 2012. – 688 с.

43. Пискарева С.К., Барашков К.М., Ольшанова К.М. Аналитическая химия. Изд. 2-е. Москва: Высшая школа, 1994. 384 с.

44. Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ., Москва: Высшая школа, 1985 г.

45. Поддубных, Л.П. Физико-химические методы анализа. Учеб.-метод. Пособие. Красноярск: Краснояр. гос. аграр. ун-т. –2015. – 148 с.

46. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Ленинград: Химия, 1972. 368 с.

47. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Москва: Медицина, 1977. 368 с.

48. Преч Е., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006г. 438 с.

49. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. Москва: Химия, 1972. 208 с.

50. Сиггия С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. Москва: Мир, 1974. 464 с.

51. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Физико-химические методы анализа: тексты лекций/.– Минск, 2008. – 120 с.

52. Соколовский А. Е. Физико-химические методы анализа: методические рекомендации по решению задач по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов заочной формы обучения химико-технологических специальностей. Минск.: БГТУ, 2008. – с

53. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Пер. с англ.. Т. 2, Москва: Мир, 1979 г.

54. Стифатов Б.М, Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Учеб. пособие. Самара: СамГТУ, 2004.

55. Туманов А.А. Биологические методы анализа // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. Вып. 1. С. 20-36.

56. Фарус О. А., Якушева Г. И. Физические и физико-химические методы анализа. Изд. Директ-Медиа, 2015 г.

57. Физико-химические методы анализа органических соединений. Методические указания для вузов. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. - 94 с.

58. Хаханина, Т.И., Никитина Н.Г., Суханова Л.С. Химия окружающей среды: учебник для бакалавров. Москва: Юрайт, 2010. 215 с.

59. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. Практикум. Учебное пособие. ГЭОТАР-

Медиа, 2012 г.

60. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. Москва: Химия, 1984. 216 с.

61. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Морилл Т. Идентификация органических соединений. Москва: Мир, 1983. 704 с.

62. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. Москва: Химия, 1989 г.

63. Якимова Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии. Казань: Казан. ун-т, 2015. – 19 с.

ИНТЕРНЕТ-ИСТОЧНИКИ

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> - задачи по физической химии. Часть 2. Химическая кинетика. Электрохимия. Методическая разработка для студентов химических и биологических факультетов университетов. Под общей редакцией академика, проф. В.В. Лунина Москва 1999

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching> - Методы оптической спектроскопии. Методическое пособие к задачам спецпрактикума кафедры химии нефти и органического катализа. Под общей редакцией Кулаковой И.И., Фёдоровой О.А., Хорошутина А.В. Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Справочник химика. <http://chem21.info>

ХиМик.ru

Информационные материалы для использования из «облачных файлов», 4.12.2018):

<https://cloud.mail.ru/public/Hgsy/PcEQ2XQ6Y> – спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах атомов водорода (ЯМР ^1H или ПМР), углерода (ЯМР ^{13}C), фосфора (ЯМР ^{31}P) и др. гетероатомов; презентация.

<https://cloud.mail.ru/public/Ddim/L1skfaVKM> – контрольные тест-задания по спектроскопии ядерного магнитного резонанса, тренинг в расшифровке спектров ПМР

<https://cloud.mail.ru/public/Mqpp/Wg1HSJbVT> – масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, вводный курс обучения, презентация.

<https://cloud.mail.ru/public/Erim/ymLEA3vzi> – масс-спектрометрия, лекция (РФ, Пермь, проф. Козьминых В.О.)

<https://cloud.mail.ru/public/uzqs/D2poSPphv> – учебные спектры соединений и табличные данные.

Приложения

Электронные спектры органических соединений

Число максимумов	Характер максимумов		Выводы о структуре
0	–		Отсутствие хромофорных группировок (сопряженных систем из кратных связей, а также ароматических систем и групп C=O и NO ₂)
1	200–225 нм (lg ε = 4,00–4,18)	–	α, β-Непредельная карбоновая кислота или ее производные
	215–235 нм (lg ε = 4,00–4,30)	–	Ациклический диен или циклический диен с закрепленной трансoidной конфигурацией двойных связей
	240–270 нм (lg ε = 3,48–3,90)	–	Цисoidный циклический диен
	275–290 нм (lg ε = 1,18–1,40)	–	Предельный альдегид или кетон
	270–370 нм (lg ε = 4,70–5,18)*	–	Полиен с 3-6 сопряженными двойными связями
	400–470 нм (lg ε = 5,18–5,26)**	–	Полиен с 7-12 сопряженными двойными связями.
2	200–230 нм (lg ε = 3,85–3,95)	260–280 нм (lg ε = 1,30–2,30)**	Одноядерные производные бензола
	200 нм (lg ε = 2,70)	276–280 нм (lg ε = 1,30)	α, β-Непредельный альдегид или кетон
	200–230 нм (lg ε = 4,08–4,30)	320–340 нм (lg ε = 1,30–1,60)	Нитросоединения
3	***	***	Ароматическое ядро, сопряженное с дополнительным хромофром, или многоядерное ароматическое соединение

* – Намечается тонкая структура полосы.

** – Полоса имеет тонкую структуру.

*** – Положение максимумов колеблется в широких пределах в зависимости от типа системы; общим показателем является наличие трех максимумов.

Монозамещенные бензола

Соединение	Р-полоса λ _{макс} , нм (lg ε)	α-полоса λ _{макс} , нм (lg ε)	Соединение	Р-полоса λ _{макс} , нм (lg ε)	α-полоса λ _{макс} , нм (lg ε)
C ₆ H ₆	203 (3,90)	256 (2,20)	C ₆ H ₅ -F	204 (3,90)	248 (2,70)
C ₆ H ₅ -CH ₃	206 (3,85)	261 (2,35)	C ₆ H ₅ -Cl	210 (3,87)	264 (2,28)
C ₆ H ₅ -OCH ₃	217 (3,81)	269 (3,17)	C ₆ H ₅ -Br	210 (3,90)	261 (2,28)
C ₆ H ₅ -OC ₆ H ₅	–	272 (3,32)	C ₆ H ₅ -CN	224 (4,11)	271 (3,00)
C ₆ H ₅ -O ⁻	235 (3,97)	287 (3,41)	C ₆ H ₅ -COOH	230 (4,06)	273 (2,99)
C ₆ H ₅ -OH	211 (3,79)	270 (3,16)	C ₆ H ₅ -COO ⁻	224 (3,94)	268 (2,75)
C ₆ H ₅ -NH ₂	230 (3,93)	280 (3,16)	C ₆ H ₅ -NO ₂	268 (3,89)	330 (2,48)
C ₆ H ₅ -NH ₃ ⁺	203 (3,87)	254 (2,20)	C ₆ H ₅ -NH-COCH ₃	242 (3,08)	–
C ₆ H ₅ -CHO	249 (4,06)	280 (3,15)	[C ₆ H ₅ -N ⁺ ≡N]Cl ⁻	260 (3,81)	305 (3,10)
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	248 (4,15)	282 (2,88)	C ₆ H ₅ -COCH ₃	243 (4,10)	278 (3,00)
C ₆ H ₅ -COOC ₆ H ₅	232 (4,21)		C ₆ H ₅ -COC ₆ H ₅	254 (4,26)	270 (3,23)

Бизамещенные бензола

X	Y	Положение заместителей	$\lambda_{\text{макс}}$ нм (lg ϵ)		
OH	OH	1,2	214 (3,80),	276 (3,36)	
OH	OH	1,3	216 (3,83),	274 (3,30)	
OH	OH	1,4	225(3,78),	295 (3,49)	
OH	NO ₂	1,2	230 (3,59),	278 (3,81),	351 (3,48)
OH	NO ₂	1,3	274 (3,78),	333 (3,29)	
OMe	CHO	1,2	254 (4,00),	322 (3,66)	
OMe	CHO	1,3	252 (3,92),	314 (3,45)	
NH ₂	NO ₂	1,2	229 (4,20),	275 (3,70),	405 (3,70)
NH ₂	NO ₂	1,3	235 (4,20),	373 (3,18)	
COOH	COOH	1,2	230 (3,96),	280 (3,02)	
COOH	COOH	1,3	230 (4,08),	282 (2,98)	

Производные алканов

Соединение	λ , нм (lg ϵ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ , нм (lg ϵ) $n \rightarrow \sigma^*$	Соединение	λ , нм (lg ϵ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ , нм (lg ϵ) $n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ F	132,5	—	ТГФ		190 (2,78)
CH ₃ Cl	153	173 (2,30)	1,4-Диоксан		175 (4,00)
CH ₃ Br	—	204 (2,30)	CH ₃ NH ₂	173,4 (3,34)	215 (2,78)
CH ₃ I	150–210	257,5 (3,50)	(CH ₃) ₂ NH	190,5 (3,52)	220 (2,00)
CH ₃ OH	} 80 I↑	183,5 (2,18)	(CH ₃) ₃ N	199 (3,60)	227,3 (2,95)
C ₂ H ₅ OH		181,5 (2,50)	(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
пропанол-1		183 (2,38)	(CH ₃) ₂ S	210 (3,00)	229 (2,15)
пропанол-2		181 (2,80)	CH ₃ –S–S–CH ₃	195 (3,73)	253 (2,46)
(C ₂ H ₅) ₂ O		188,3 (3,30)	C ₂ H ₅ SH	192 (3,90)	225 (2,20)

Поглощение простых насыщенных соединений, содержащих гетероатомы

Соединение	Полосы поглощения	
	λ , нм [lg ϵ]	λ , нм [lg ϵ]
CH ₃ OH	150	183 (2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184 (3,0)
C ₂ H ₅ SH	192 (3,9)	225 (2,2)
(CH ₃) ₂ S	210 (2,0)	229 (2,2)
R–S–S–R	200	250 (2,5)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,8)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
CH ₃ Cl	150	173 (2,30)
CH ₃ Br		204 (2,30)
CH ₃ I	150–210	258 (3,50)

Правило Вудворса-Фризера

Заместитель в диеновой системе	Инкремент λ_i , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR ₂	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5

Инфракрасные спектры органических соединений

Продолжение табл.

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

I. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах

(с — сильное поглощение, сл — слабое, п — переменная интенсивность, ш — широкая полоса)

Группировка атомов	Тип колебаний	Интервал частот, см ⁻¹
--------------------	---------------	-----------------------------------

Валентные колебания С—Н

$C_{sp^3}-H^1$		2985—2850 с
С—Н в циклопропанах		3100—3000
$=C\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}$		3095—3075
$=C-H$		3040—3010
$C_{sp}-H$		~3030 п
$\equiv C-H$		3300 с
$-C\begin{matrix} H \\ // \\ O \end{matrix}$		2900—2820 сл
		2775—2700 сл
O—CH ₃		2820—2810
N—CH ₃		2820—2780

Деформационные колебания С—Н

—CH ₃	Антисимметричные	1470—1430 с
	Симметричные	1380—1370 с
C(CH ₃) ₂	Симметричные	1385—1380 с
—C(CH ₃) ₃	Симметричные	1370—1365 с
		1395—1385
		1365 с
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH_2$	Ножничные	1485—1445
	Веерные	1305
	Крутильные	1250
	Маятниковые	720
CH ₂ в циклопропанах		1020
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$		1340 сл
—CH=CH ₂	Плоскостные	1420—1410 с
		1390—1300 п
—CH=CH ₂	Внеплоскостные	995—985 с
		915—905 с
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C=C\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}$	Плоскостные	1420—1410 с
	Внеплоскостные	895—885 с

Группировка атомов	Тип колебаний	Интервал частот, см ⁻¹
$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ (транс)	Плоскостные Внеплоскостные	1310—1295 970—960 с
$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ (цис)	Внеплоскостные	690 с
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C=CH$	Внеплоскостные атомов Н	840—790 с
$C_{sp}-H$	пяти соседних	770—730 с
	четырёх соседних	710—690
	трех соседних	770—735 с
	двух соседних	810—750 с
	изолированного	860—800 с
—C≡C—H		900—860
		680—610 с

Валентные колебания Х—Н

O—H свободная		3650—3590
O—H...O связанная		
В спиртах и фенолах		3550—3200 ш, с
В хелатах		3200—2500 ш
В карбоновых кислотах		2700—2500 ш
—NH ₂	Антисимметричные	3500
	Симметричные	3400
—NH ₂ ...N связанная	Антисимметричные	3350
	Симметричные	3180
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} NH$ свободная		3500—3300
$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} NH$... N связанная		3320—3140
—S—H		2600—2550 сл
P—H		2440—2350
Si—H		2280—2080

Группировка атомов	Тип колебаний	Интервал частот, см ⁻¹
Деформационные колебания N—H		
$\begin{array}{l} \text{—NH}_2 \\ \diagup \text{NH в амидах}^2 \end{array}$		1650—1590 с
		1570—1510
Валентные колебания двойных связей		
C=C изолированная		1670—1640
сопряженная		1640—1600 с
в циклопропенах		1900—1780
в метиленциклопропанах		1790—1730
C=C=C	Антисимметричные	1950
	Симметричные	1060 сл
N=C=N	Антисимметричное	2145—2115 с
C=O в насыщенных альдегидах, кетонах, кислотах и эфирах		1750—1700 с
в ненасыщенных и ароматических карбонильных соединениях		1705—1660 с
в амидах		1700—1630 с
в α-галогензамещенных эфирах		1800—1770 с
в γ-лактонах и циклобутанах		1780—1760 с
в β-лактонах		1820 с
в галогенангидридах		1810—1750
$\begin{array}{l} \text{—C=O} \\ \diagdown \text{O (ангидриды)} \\ \diagup \text{—C=O} \end{array}$		1870—1740 с ³
C=N		1690—1630 п
N=N в азосоединениях алифатических		1630—1575 п
ароматических		1440—1410

Группировка атомов	Тип колебаний	Интервал частот, см ⁻¹
O—N=O		1680—1610
C—N=O		1600—1500 с
N—N=O		1500—1430 с
S=O (сульфоксиды)		1070—1036 с
Валентные колебания бензольного кольца		
		1600 п
		1580
		1500 п
		1450
Валентные колебания тройных связей		
C≡C концевая		2140—2100
неконцевая		2260—2190
C≡N		2260—2220
$\begin{array}{l} + \\ - \\ \text{=N=N в азидах} \\ \text{в ароматических} \\ \text{диазосоединениях} \end{array}$		2160—2090 2300—2230
Валентные колебания групп ХУ₂		
—NO ₂ в С-нитросоединениях	Антисимметричные	1570—1500 с
	Симметричные	1370—1300 с
$\begin{array}{l} \diagdown \text{SO}_2 \text{ в сульфонах} \end{array}$	Антисимметричные	1400—1350 с
	Симметричные	1160—1140 с
—CO ⁻ в анионах карбоновых кислот	Антисимметричные	1610—1550 с
	Симметричные	1400—1300 с

¹ В спектрах алканов можно различить полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH₃ (2975—2950 и 2885—2860 см⁻¹ соответственно) и CH₂ (2940—2915 и 2870—2850 см⁻¹). Валентным колебаниям СН соответствуют слабые и не всегда заметные полосы при 2900—2880 см⁻¹.
² Во вторичных аминах полоса этих колебаний очень слаба.
³ Две полосы с разностью частот 65 см⁻¹.

ОСНОВНЫЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ В ИК-СПЕКТРАХ

Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Природа колебаний	Тип соединения
3620—3600	с., ср.	ν OH (своб.)	Разбавленные растворы спиртов
3600—3500	с., ср.	ν OH (связ.)	Внутримолекулярная водородная связь в спиртах
3500	с., ср.	$\nu^{\text{ас}}$ NH ₂ (своб.)	Разбавленные растворы первичных амидов
3400—3350	ср.	ν NH (своб.)	Вторичные амины, N-замещенные амиды
3550—3520	с., ср.	ν OH (своб.)	Разбавленные растворы кислот
3500—3400	с., ср.	ν NH ₂ (своб.)	Первичные амины, амиды
3400	с.	$\nu^{\text{с}}$ NH ₂ (своб.)	Разбавленные растворы амидов
3330—3260	ср.	$\nu \equiv \text{CH}$	Однозамещенные ацетилены
3300—3280	ср.	ν NH (связ.)	N-Однозамещенные амиды
3200—2500	ср.	ν OH (связ.)	Димеры кислот
3100—3020	ср., сл.	ν CH	Арены
3100—3000	ср., сл.	$\nu = \text{CH}$	Алкены
2962	с.	$\nu^{\text{ас}}$ CH ₃	Алканы
2930—2910	ср.	$\nu^{\text{ас}}$ CH ₃	CH ₃ при бензольном кольце
2926	сл.	$\nu^{\text{ас}}$ CH ₂	Алканы
2890	сл.	ν C—H	Алканы
2880—2860	ср., сл.	$\nu^{\text{с}}$ CH ₃	Алканы, CH ₃ при бензольном кольце
2860—2850	ср.	$\nu^{\text{с}}$ CH ₂	Алканы
2695—2830	сл.	ν C(OH)	Альдегиды
2250—2100	сл.	ν C \equiv C	Алкины
2240—2260	ср.	ν C \equiv N	Нитрилы
1850—1650	оч. с.	ν C=O	Карбонильные соединения, кислоты и их производные
1680—1600	ср., сл.	ν C=C	Алкены
1600—1585 1500—1400	с., ср., сл.	ν C—C (аром.)	Арены
1550—1580	ср., сл.	$\nu^{\text{ас}}$ NO ₂	Нитросоединения
1460	ср., сл.	$\delta^{\text{ас}}$ CH ₃	Алканы
1450—1300	сл.	δ CH	Замещенные этилены
1410—1390	ср., сл.	δ CH	трет-Бутильная группа
1420—1330	ср.	$\delta^{\text{с}}$ CH ₃	Спирты, фенолы, кислоты
1385—1370	ср.	$\delta^{\text{с}}$ CH ₃	гем-Диметильная группа
1385—1375	ср.	$\delta^{\text{с}}$ CH ₃	Метилбензолы
1380—1370	сл.	$\delta^{\text{с}}$ CH ₃	Алканы
1370—1390	ср., с.	$\nu^{\text{с}}$ NO ₂	Нитросоединения
1280—1230	сл.	ν C—N	ArNHR
1280—1200	с.	ν COC	Сложные эфиры
1250—1180	ср.	ν C—N	ArNR ₂ , (RCH ₂) ₃ N
1220—1125	с.	ν C—O	Вторичные, третичные спирты
1200—1160 1145—1105	с., ср.	ν C—O	Кетали, ацетали
1150—1050	с.	$\nu^{\text{ас}}$ COC	Эфиры
1085—1050	с., ср.	ν C—O	Спирты
970—950	ср.	δ CH	транс-Алкены
900—650	с.	δ CH	Арены
850—550	ср.	ν C—Cl	Алкилхлориды
750—650	ср.	$\delta = \text{CH}$	цис-Диены
700—500	ср.	ν C—Br	Алкилбромиды
600—500	ср.	ν C—I	Алкилиодиды