

ТЕМА 1. ВВЕДЕННЯ В ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.

1. Особливості фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА). Класифікація ФХМА.

В результаті стрімкого науково-технічного прогресу і розвитку нових галузей науки, техніки і народного господарства існуючі хімічні методи не в змозі були задовільнити зростаючі запити аналітичної практики, зокрема, знизити межу виявлення до 10^{-5} - $10^{-10}\%$. Хімічними методами аналітичної хімії (класичними – гравіметрією чи титриметрією) визначити настільки малі кількості неможливо. Хімічні методи аналізу дозволяють визначати якісний компонентний склад речовин з межею виявлення 10^{-3} - $10^{-5}\%$. Діапазон кількісного визначення концентрацій компонентів складає 0,01-100 % при відносній точності результатів аналізу 0,2 %. Хімічні методи аналізу характеризуються використанням простого обладнання, але вимагають застосування великої кількості ручних операцій і тривають довгий час (від десятків хвилин до декількох годин), слабо піддаються автоматизації. Кількісний аналіз речовин, вміст яких не перевищує 0,01 %, практично неможливий. Тільки застосування **фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА)** дозволяє вирішити аналітичні завдання такого роду.

Широке поширення фізико-хімічних методів аналізу, в першу чергу, пов'язано з тим, що ці методи володіють значно більшою чутливістю у порівнянні з хімічними методами. **Висока чутливість** фізико-хімічних методів аналізу робить їх незамінними у виробництві речовин високої і надвисокої чистоти, абсолютно необхідних сучасній науці і техніці, вони можуть забезпечити достатньо надійне визначення домішок у кількості 10^{-8} - $10^{-10}\%$. Якщо звичайними хімічними методами можна визначити концентрацію речовини 10^{-5} моль/л, то для деяких фізико-хімічних методів визначуваний мінімум менший приблизно на 5 порядків, тобто 10^{-9} - 10^{-10} моль/л.

При аналізі об'єктів навколишнього середовища і екологічному контролі діючих виробництв необхідно проведення аналізу великої кількості проб повітря, стічних вод, відходів виробництва. Це вимагає розробки експресних автоматизованих методів аналізу. Тут також допомагають ФХМА, другою важливою перевагою яких є їх **експресність**, а також **швидкість**, з якою проводиться визначення: в багатьох випадках – це секунди, за які можна оцінити положення стрілки на шкалі пристрою. Багато приладів дозволяють **автоматизувати** сам процес аналізу або деякі його стадії: автоматичні газоаналізатори контролюють склад повітря в шахтах; автоматизований газохроматографічний аналіз в нафтохімічній, коксохімічній і інших галузях промисловості.

Фізико-хімічні методи дозволяють провести аналіз **на відстані**: яскравий приклад – аналіз місячного ґрунту рентгенофлуоресцентним приладом безпосередньо на Місяці.

Інколи виникає необхідність аналізувати об'єкт без руйнування (без відбирання проби) Фізико-хімічний аналіз може бути виконаний без руйнування досліджуваного зразка (**недеструктивний аналіз**), що має велике значення для криміналістики, медицини.

Не завжди потрібно визначати середній склад об'єкта, а потрібний склад в деяких точках на поверхні чи в об'ємі об'єкта (**локальний аналіз**). Цей аналіз має значення в матеріалознавстві і інших областях, де склад окремих включень визначає якість матеріалу, а також в мінералогії, археології, криміналістиці. Цим вимогам також найбільш повно відповідають фізико-хімічні методи аналізу (ФХМА).

2. Поняття аналітичного сигналу. Прямі та непрямі методи.

Всі аналітичні методи ґрунтуються на отриманні і вимірюванні **аналітичного сигналу** – будь-якого прояву хімічних або фізичних властивостей речовини, який можна використовувати для встановлення якісного складу досліджуваного об'єкту чи для кількісної оцінки його компонентів. За походженням аналітичного сигналу всі методи можна розділити на хімічні, фізико-хімічні і фізичні, хоча чіткої межі між хімічними і фізико-хімічними, фізико-хімічними і фізичними методами немає.

Відмінність ФХМА від хімічних методів полягає і в тому, що для одержання видимого аналітичного сигналу використовують прилади, які перетворюють яку-небудь властивість хімічної системи в переважно електричний сигнал, який легко зареєструвати вимірювальними приладами або записати у вигляді графіків на паперових носіях чи дисплеях.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на 2 групи:

1. Власне фізико-хімічні методи, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних або фізико-хімічних властивостей (параметрів) системи при проведенні хімічної реакції з об'єктом аналізу.

2. Фізичні методи аналізу, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей (параметрів) системи без проведення хімічних реакцій.

Отже, головна відміна полягає в тому, що фізико-хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях.

Класифікація ФХМА основана на спільності теоретичних і практичних принципів одержання аналітичного сигналу. Загальне число ФХМА перевищує декілька десятків, але найбільш поширені такі:

- 1) хроматографічні методи аналізу;
- 2) спектральні і інші оптичні методи;
- 3) електрохімічні методи;
- 4) радіометричні методи;
- 5) масспектрометричні методи.

Серед вказаних груп найбільш чисельною і найважливішою за практичним значенням є група **спектральних** (спектроскопічних) і інших **оптичних** методів аналізу. Вона включає методи атомно-емісійної спектроскопії, атомно-абсорбційної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, молекулярно-абсорбційної спектроскопії, люмінесценції, нефелометрії і турбідиметрії та інших методів, які ґрунтуються на вимірюванні різних ефектів при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням.

Хроматографічні методи ґрунтуються на вибіркового поглинанні (адсорбції) окремих компонентів аналізованої суміші різними адсорбентами. Відомо, що в даний час за допомогою хроматографії виконується близько 60% всіх аналізів. Сюди входять методи газової і газорідинної хроматографії, рідинної розподільної, тонкошарової, йонообмінної і інших видів хроматографії.

Поряд з класичними, спектроскопічними та хроматографічними методами, одним з “стовпів” аналітичної хімії є **електрохімічні** методи. Група електрохімічних методів ґрунтується на вимірюванні електричних властивостей досліджуваної системи (електричної провідності, потенціалу, сили струму) і включає методи кондуктометрії, потенціометрії, вольтамперометрії, кулонометрії, електрогравіметрії.

Радіометричні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні випромінювання радіоактивних елементів.

Мас-спектрометричні методи аналізу ґрунтуються на визначенні окремих іонізованих атомів, молекул і радикалів шляхом розділення потоків йонів в результаті комбінованої дії електричного і магнітного полів.

Крім методів, в яких використовуються прилади, що ґрунтуються на одному принципі, існують методи, в яких використовуються різні принципи для одержання аналітичного сигналу. Такі методи називаються **гібридними**.

Майже у всіх фізико-хімічних методах для встановлення складу речовини використовують два основні **методичні прийоми**: метод прямих вимірювань і метод титрування (непрямих вимірів).

3. Загальна схема аналізу.

В прямих вимірах використовується залежність аналітичного сигналу від природи аналізованої речовини і його концентрації. У загальному вигляді,

процес одержання даних про хімічний склад об'єкта аналізу в прямих методах складається з певних етапів.

1. Відбір проби. Об'єкти аналізу можуть бути тверді, сипучі, рідкі, газоподібні речовини або суміші, які знаходяться в різних місткостях, в яких вони зберігаються або транспортуються, а також у трубопроводах. Маса таких об'єктів може складати кілограми і навіть тони. Для того, щоб одержати інформацію про склад об'єкта аналізу, необхідно відібрати порівняно невелику пробу (10-100г) і доставити її в аналітичну лабораторію, яка є на будь-якому хімічному виробництві. Проба повинна бути **представницькою**, тобто склад і властивості її повинні відповідати середньому складу і властивостям об'єкта аналізу. Існують певні правила відбору представницьких проб у залежності від характеру і агрегатного стану об'єкта, які обумовлюються державними стандартами. Цих правил необхідно дотримуватися.

2. Обробка проби. Перед аналізом проба піддається обробці. Це можуть бути фізичні, хімічні, механічні та інші процеси: подрібнення, розчинення, виділення з проби визначуваних компонентів, переведення в іншу хімічну сполуку, відокремлення компонентів, які заважають визначенню, тощо.

3. Одержання аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал – це кількісна характеристика, величина якої пов'язана з хімічним складом аналізованої речовини.

Аналітичний сигнал фізико-хімічних методів аналізу одержують за допомогою приладів. Це можуть бути: сила струму, потенціал, інтенсивність випромінювання або поглинання світла (однопараметровий сигнал), а також їх залежність від часу, об'єму розчину, довжини хвилі (двопараметровий сигнал). Можуть бути навіть трипараметрові сигнали. Чим більша розмірність сигналу, тим більша його інформативність, але тим складніший прилад.

Слід розрізняти методи, засновані на вимірі інтенсивності сигналу в єдиній вимірювальній позиції (наприклад, вимірювання світлопоглинання при одній довжині хвилі) – одновимірні, і методи, в яких використовують декілька вимірювальних позицій (реєстрація повного спектру поглинання в оптичних методах аналізу) – двовимірні. Методи першої групи придатні лише для однокомпонентного аналізу. Двовимірні методи, можна використовувати і для багатокомпонентного аналізу.

Для кількісного аналізу використовується параметр аналітичного сигналу, який залежить від кількості або від концентрації речовини.

4. Обробка аналітичного сигналу. Для одержання результату аналізу аналітичний сигнал відповідним чином необхідно обробити.

В хімічних методах якісного аналізу візуальне спостереження аналітичного сигналу дозволяє зразу зробити висновок про наявність або

відсутність певної речовини. В кількісному хімічному аналізі результати аналізу розраховують за нескладними формулами, використовуючи величини виміряні в п.3.

У ФХМА величина параметрів аналітичного сигналу залежить не тільки від хімічного складу проби, але і від низки факторів, при яких проводяться процеси 2 і 3.

До контрольованих факторів можуть належати температура, рН середовища, об'єм або маса проби, тощо. Неконтрольованими факторами можуть бути наявність невідомих домішок, зміна характеристики самого вимірювального приладу, тощо. Неконтрольовані фактори зумовлюють випадкові похибки результату аналізу і визначають його відтворюваність.

Процес експериментального визначення залежності параметру аналітичного сигналу від складу проби називається **калібруванням** (градуванням). Для визначення вмісту компонента на основі результатів вимірювань необхідно в процесі аналізу хоча б один раз виконати калібрування. Мета калібрування – опис зв'язку між величиною (інтенсивністю) аналітичного сигналу і масою, відносним вмістом або концентрацією визначуваного компонента з допомогою калібрувальної функції – як правило, прямолінійної.

4. Основні методи розрахунку концентрацій у фізико-хімічних визначеннях.

В аналітичній практиці найбільше поширення отримали наступні методи прямого кількісного визначення з допомогою фізико-хімічних вимірів:

- 1) метод прямого або абсолютного калібрування метод калібрувального графіку;
- 2) метод відносного калібрування або метод внутрішнього стандарту;
- 3) метод добавок.

Всі вони ґрунтуються на використанні комплекту **стандартів або еталонів** – сумішей або зразків з відомим вмістом одного чи декількох визначуваних речовин.

Основні **вимоги** до комплекту стандартів: однаковий агрегатний стан з обробленим об'єктом аналізу, який поступає в прилад; близькість складу невизначуваних компонентів (матриці) стандарта і зразка; очікуваний вміст компоненту в зразках повинен знаходитися в межах вмісту визначуваних компонентів в комплекті стандартів.

1. Метод прямого або абсолютного калібрування. Цей метод використовується тоді, коли конкретний метод ФХМА дозволяє при одержанні аналітичного сигналу від зразків і еталонів (етап 3) підтримувати постійними в часі величини контрольованих факторів. Тоді функціональна залежність аналітичного сигналу буде мати вигляд:

$$y = f(x),$$

і з допомогою комплексу стандартів можна знайти функціональну залежність параметра аналітичного сигналу (y_j) від вмісту визначуваного компонента в стандартах (x_j), де j - порядковий номер еталона). Цю залежність будують у вигляді графіка в координатах $y - x$ (калібрувальний графік), або виражають в аналітичному вигляді за допомогою математичних методів (калібрувальна функція). Аналітичний сигнал від досліджуваного зразка одержують при тих же значеннях контрольованих умов і, користуючись калібрувальним графіком або функцією, за виміряним значенням y визначають параметр x .

Для зменшення похибок, пов'язаних з можливими змінами неконтрольованих параметрів, необхідно проводити процедуру калібрування перед кожною серією аналізів досліджуваних зразків.

2. Метод відносного калібрування або метод внутрішнього стандарту використовується тоді, коли з тих чи інших причин не забезпечується умова постійності в часі контрольованих параметрів. Цей метод полягає у тому, що до об'єкта аналізу і еталонів додають постійну кількість речовини-стандарту (внутрішнього стандарту), якої немає в об'єкті аналізу. Вибирають таку речовину і таку її кількість, щоб вплив контрольованих умов на вимірюваний параметр аналітичного сигналу визначуваної речовини і речовини-стандарту був однаковим. Це є необхідною умовою для використання метода відносного калібрування.

Цей метод обробки аналітичного сигналу більш трудомісткий ніж метод абсолютного калібрування, бо вимагає додаткової операції додавання речовини внутрішнього стандарту і одночасного фіксування двох аналітичних сигналів з наступним розрахунком відносного аналітичного сигналу, але дозволяє при нестабільності контрольованих умов одержати результати аналізу, близькі за точністю до метода абсолютного калібрування.

Якщо об'єкт аналізу становить основну речовину з невеликою кількістю домішок, при визначенні кількості домішок методом відносного калібрування за речовину-стандарт доцільно взяти основний компонент зразка, концентрація якого змінюється незначно і може вважатися постійною. У цьому випадку аналіз спрощується за рахунок відсутності операції спеціального додавання речовини-стандарту.

Різновидом методу внутрішнього стандарту є **метод добавок**. У цьому методі як речовину-стандарт беруть визначувану речовину, відому кількість якої додають до відміряної кількості об'єкта аналізу.

Процедура методу полягає в тому, що спочатку вимірюють аналітичний сигнал від об'єкта аналізу. Потім проводять серію вимірювань аналітичного сигналу від сумішей об'єкта аналізу з різними відомими добавками чистої

визначуваної речовини або її розчину відомої концентрації. Екстраполяція залежності аналітичного сигналу від кількості добавленої речовини до нульового значення аналітичного сигналу дає можливість визначити вміст аналізованої речовини в зразку. Метод добавок дозволяє одержувати достатньо точні результати при концентраціях речовин, які лежать на межі виявлення.

5. Абсолютні та відносні методи.

У всіх розглянутих способах використовують зразки порівняння (еталони). Методи аналізу, які використовують еталони – це так звані **відносні** методи хімічного аналізу. Методи, які ґрунтуються на фізичних явищах, як правило, є відносними і потребують калібрування. **Абсолютних методів** в аналітичній хімії небагато – ті, в яких концентрацію визначають за допомогою фундаментальних фізичних постійних і законів, таких як молярні маси і співвідношення стехіометрії в гравіметрії і титриметрії, постійна Фарадея і закони електролізу в кулонометрії. Абсолютні методи не потребують калібрування.

Точність вимірювальних приладів та процедури калібрування не перевищує 1-2% відносних, тому відносна похибка результатів аналізів, виконаних інструментальними методами, не може бути меншою декількох процентів, за винятком деяких методів, у яких можливе використання приладів вищого класу точності.

ТЕМА 2. ОСНОВИ СПЕКТРОСКОПІЇ

2.1. Характеристика і діапазони електромагнітного випромінювання

Спектроскопічними методами аналізу називаються методи, засновані на взаємодії речовини (в даному випадку – аналізованого зразка) з електромагнітним випромінюванням.

Електромагнітне випромінювання являє собою вид енергії, яка поширюється у вакуумі зі швидкістю близько 300 000 км/с і яка може виступати у формі світла, теплового та ультрафіолетового випромінювання, мікро-і радіохвиль, гамма-та рентгенівських променів (табл.2.1).

З курсу фізики відомо, що електромагнітне випромінювання має подвійну природу. Одні властивості електромагнітного випромінювання зручніше описувати, виходячи з його хвильової природи, інші – з корпускулярної.

Закономірності розповсюдження, дифракції та інтерференції випромінювання описуються хвильовою теорією, згідно з якою світло є електромагнітною хвилею, яка поширюється у вигляді поперечної хвилі. Коливання відбуваються в напрямках, перпендикулярних напрямку поширення.

Закономірності випромінювання і поглинання описуються квантовою теорією, яка розглядає випромінювання як потік матеріальних частинок – фотонів.

Характеристиками електромагнітного випромінювання з хвильової точки зору (як класичної синусоїдальної хвилі) є **довжина хвилі (λ) і частота (ν)**, які пов'язані співвідношенням:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (2.1),$$

де c – швидкість розповсюдження електромагнітного випромінювання.

Частота являє собою число коливань електричного поля за одну секунду, вона залежить тільки від природи джерела випромінювання. Швидкість же розповсюдження електромагнітних хвиль a , отже, і довжина хвилі (2.1) залежать також від властивостей середовища. Швидкість поширення електромагнітного випромінювання у вакуумі є фундаментальною фізичною сталою, званою швидкістю світла і рівна $2,997925 \cdot 10^8$ м / с. У повітрі швидкість світла зменшується приблизно на 0,03%. Для практичних цілей можна прийняти значення швидкості світла $3 \cdot 10^8$ м / с. Зв'язок швидкості світла, довжини хвилі і частоти випромінювання описує вище наведене співвідношення.

Взаємодія світла з речовинами – це взаємодія світлового електромагнітного поля, що коливається з високою частотою, з електронами, атомами і молекулами речовин, знаходяться в цьому полі. Найбільш повно таку взаємодію описує квантова механіка.

Проходження світла через оптично густе середовище (наприклад, повітря) супроводжується взаємодією випромінювання з валентними електронами атомів молекул речовини, внаслідок чого швидкість поширення випромінювання зменшується. Оскільки частота випромінювання при цьому залишається постійною, довжина хвилі змінюється. Приклад, наведений на рис. 2.2, показує, що при переході видимого випромінювання з повітря в скло довжина хвилі зменшується приблизно на 200 нм.

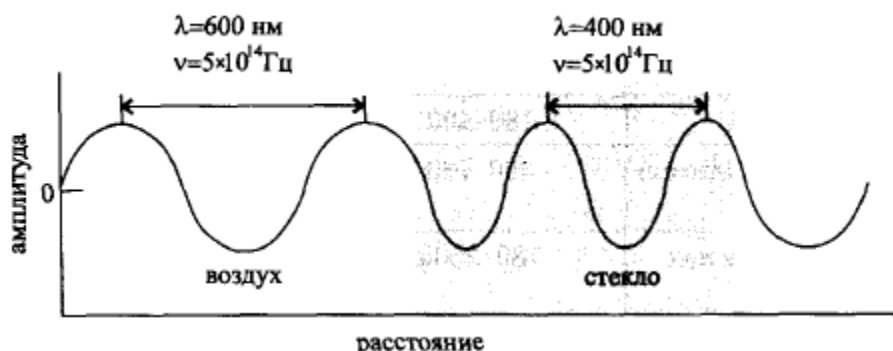


Рис. 2.2. Зміна довжини хвилі монохроматичного випромінювання при проходженні в склі

Зменшення швидкості світла при проходженні його через середовище речовини пояснюється періодичною поляризацією атомів або молекул середовища. При цьому частина енергії випромінювання поглинається середовищем і через приблизно 10^{-14} с з вивільняється в тій же кількості.

Довжини хвиль електромагнітного випромінювання охоплюють діапазон від кількох ангстрем до кількох метрів.

Частота вимірюється кількістю коливань за одну секунду, має розмірність с^{-1} і називається герц (Гц). Використовуються кратні величини: мегагерц ($1\text{МГц} = 10^6$ Гц), гігагерц ($1\text{ГГц} = 10^{12}$ Гц).

Величина, обернена до довжини хвилі пропорційна до частоти і називається **хвильовим числом**. Хвильове число показує кількість довжин хвиль, які вміщуються на довжині 1 см і має розмірність см^{-1} .

Електромагнітне випромінювання володіє енергією. Згідно корпускулярної теорії електромагнітне випромінювання розуміють як потік частинок (фотонів, квантів світла), що характеризуються певною **енергією (E)**, яка вимірюється в джоулях (Дж). Зв'язок енергії фотона з хвильовими характеристиками електромагнітних коливань описується співвідношенням, виведеним Ейнштейном:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.2),$$

де h – постійна Планка або квант дії, фундаментальна фізична стала ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Таким чином, енергія одного фотона прямо пропорційна частоті і зворотньопропорційна довжині хвилі електромагнітного випромінювання.

Уявлення про корпускулярну природу електромагнітного випромінювання необхідне для описання процесів поглинання і випускання світла.

При поширенні через поглинаюче середовище електромагнітна хвиля взаємодіє з речовиною, змінюючи її енергетичний стан. Ця взаємодія відбувається шляхом поглинання речовиною фотонів – квантів енергії світлової хвилі. Під час **поглинання** окремий атом, йон чи молекула, взаємодіючи з фотоном, збільшує свою енергію на величину, рівну енергії фотона, і переходить із основного енергетичного стану у збуджений. Згідно квантової теорії, можливі енергетичні стани частинки дискретні і визначаються природою частинки, її оточенням і фізичним станом речовини. Процеси поглинання світла окремим атомами і молекулами протікають по-різному, що буде розглянуто пізніше при вивченні відповідних методів аналізу. **Таким чином**, при кожному акті поглинання фотона внутрішня енергія речовини збільшується дискретно – на величину енергії кванта світла.

Випускання випромінювання спостерігається тоді, коли частинка, яка перебуває у збудженому стані, переходить в стан з меншою енергією. При

цьому надлишок енергії вивільняється у вигляді фотона. Для переведення частинки в збуджений стан можна використовувати поглинання випромінювання від зовнішнього джерела, високу температуру (в полум'ї або плазмі), бомбардування електронами або іонами і інші методи.

Електромагнітне випромінювання характеризується ще однією величиною – **потужністю потоку випромінювання** (Дж/с), яку називають **інтенсивністю**. З точки зору хвильової теорії інтенсивність визначається амплітудою електричного і магнітного полів певної частоти коливань. З точки зору корпускулярної теорії інтенсивність дорівнює кількості фотонів певної енергії, які випромінюються за секунду.

Сукупність всіх частот (довжин хвиль) електромагнітного випромінювання називають **електромагнітним спектром**. Діапазон електромагнітного спектру простягається від найбільш довгохвильового випромінювання – радіохвиль з довжиною хвиль більше 0,1 см, до найбільш високоенергетичного γ -випромінювання з довжинами хвиль порядку 10^{-11} м.

Цей діапазон довжин хвиль розбивають на області. Область електромагнітного випромінювання, що сприймається людським оком – видиме світло, дуже незначна порівняно з усім його діапазоном, і займає вузьку область 400-750 нм.

2. Класифікація спектроскопії.

З окремими областями електромагнітного спектра пов'язані різні методи аналізу. У табл. 2.2 наведено огляд цих методів у взаємозв'язку з відповідними спектральними діапазонами і характером процесів, що протікають при взаємодії випромінювання з речовиною.

Крім класифікації за типом електромагнітного випромінювання спектроскопію можна класифікувати за рядом інших ознак:

1. За характером взаємодії випромінювання з речовиною спектроскопію ділять на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і відбивання (спектроскопія відбивання)
2. За досліджуваними об'єктами спектроскопію поділяють на атомну і молекулярну.
3. За способом реєстрації спектру методи ділять на візуальні, фотографічні та фотоелектричні.

Спектроскопічні оптичні молекулярно-абсорбційні методи аналізу використовують електромагнітне випромінювання оптичного діапазону, що охоплює довжини хвиль ($10^{-1} \cdot 10^6$ нм) і складається з ультрафіолетової, видимої і інфрачервоної областей (табл. 2.1.). Це випромінювання пов'язане з

процесами, які відбуваються з участю зовнішніх (оптичних, валентних) електронів атомів, і з просторовою будовою молекул.

Табл. 2.3. Оптичний діапазон електромагнітного випромінювання (нм)

Ультрафіолетова	10 – 400
– Вакуумна	10 – 185
– Дальня	185 – 230
– Ближня	230 – 400
Видима	400 – 750
– Фіолетовий	390 – 420
– Синій	420 – 455
– Голубий	455 – 494
– Зелений	494 – 565
– Жовтий	565 – 595
– Оранжевий	595 – 640
– Червоний	640 – 750
Інфрачервона	750 – 10⁶
– Ближня	750 – 25·10 ³
– Дальня	25·10 ³ – 10 ⁶

Яким чином речовина поглинає випромінювання? Ми бачимо об'єкти забарвленими, тому що вони пропускають або відбивають тільки частину видимого спектру. Коли поліхроматичне випромінювання (біле світло), яке містить весь спектр довжин хвиль із видимого діапазону, проходить через прозорий об'єкт, останній поглинає випромінювання певних довжин хвиль і пропускає інше. Це пройшовше через об'єкт випромінюванні і сприймається як світло. Аналогічно, непрозорі об'єкти поглинають частину випромінювання і відбивають іншу, яка і створює колір об'єкту.

Випромінювання, яке складається з електромагнітних коливань певної довжини хвилі називається **монохроматичним**. У природі монохроматичне випромінювання зустрічається рідко. Зазвичай випромінювання складається з електромагнітних коливань різних довжин хвиль. Звичайний потік випромінювання від розжарених тіл, який ми можемо спостерігати, зокрема сонячне світло, є поліхроматичним.

ТЕМА 3. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦІЙНА ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ

1. Загальна характеристика абсорбційних оптичних методів

Для хімічного аналізу використовуються закономірності як випромінювання електромагнітних хвиль об'єктом аналізу, так і взаємодії випромінювання від стороннього джерела з матеріалом об'єкту аналізу.

Методи аналізу, які ґрунтуються на поглинанні світлової енергії атомами і молекулами речовин, що аналізуються, об'єднуються в загальну групу **абсорбційних** оптичних методів. Ці методи мають широке застосування як на промислових підприємствах, так і в науково-дослідних лабораторіях.

При поглинанні світла атоми і молекули речовин переходять в новий енергетично-збуджений стан. Надлишкова енергія атомів і молекул в одних випадках витрачається на підвищення їх поступальної, обертальної або коливальної енергії, в інших — виділяється у вигляді вторинного випромінювання або витрачається на фотохімічні реакції. Залежно від вигляду поглинаючих частинок і від способу трансформування надлишкової енергії збудження розрізняють:

1. **Атомно-абсорбційний** аналіз, що ґрунтується на поглинанні світлової енергії атомами аналізованої речовини.

2. **Молекулярний абсорбційний** аналіз, що ґрунтується на вибіркового поглинанні світла молекулами речовини або складними йонами в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра – **оптичний** діапазон ЕВ (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІЧ-спектроскопія). Часто фотоколориметричний і спектрофотометричний методи об'єднують в групу, яку називають **фотометричними методами аналізу**.

3. **Турбідиметрія та нефелометрія** — ґрунтуються на поглинанні та розсіюванні світла диспергованими частинками аналізованої речовини.

4. **Люмінесцентний (флуориметричний) аналіз**, ґрунтується на вимірюванні випромінювання, яке виникає в результаті виділення надлишку енергії збудженими молекулами аналізованої речовини.

2. Схеми електронних рівнів молекули.

Молекула може поглинати випромінювання в результаті трьох основних процесів. В будь-якому випадку вона при цьому переходить в стан з більш високою внутрішньою енергією, причому приріст енергії рівний енергії фотону поглинутого випромінювання ($h\nu$).

Три типи внутрішньої енергії молекули квантуються – це значить, що енергія може приймати тільки певні значення, утворюючи систему дискретних рівнів.

Електрони в молекулі можна класифікувати за 4 типами:

1. Електрони заповнених рівнів. Енергії їх збудження дуже високі, і вони не вносять вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.

2. Електрони ковалентних одинарних зв'язків (σ -зв'язків), наприклад, одинарні зв'язки в насичених вуглеводнях $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Їх енергії збудження також дуже великі, щоб давати вклад в поглинання у видимій і УФ-областях),
3. Електрони вільних (незв'язуючих) електронних пар валентної оболонки атомів (n-електрони), анаприклад, в атомах N, O, S і галогенів. Ці електрони зв'язан слабше, ніж σ -електрони, і можуть збуджуватися під дією видимого і УФ-випромінювання.
4. Електрони π -орбіталей (π -електрони), наприклад, подвійних і потрійних зв'язків. Ці електрони збуджуються найлегше і зумовлюють більшість електронних спектрів поглинання у видимій і УФ-областях.

Електронні переходи, викликані поглинанням **строго** певних квантів світлової енергії, характеризуються появою **строго** певних смуг поглинання в електронних спектрах поглинаючих молекул. Причому поглинання світла відбувається тільки в тих випадках, коли енергія кванта співпадає з різницею енергій (ΔE) між квантованими енергетичними рівнями в кінцевому (E_2) і початковому (E_1) станах поглинаючої молекули:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1)$$

де h — постійна Планка ($h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν — частота випромінювання, що поглинається, яка визначається енергією поглиненого кванта і виражається відношенням швидкості світла у вакуумі $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с до довжини хвилі (λ).

3. Повна енергія молекули як сума трьох складових.

Енергія молекул складається з:

1. *Енергій оптичних (валентних) електронів*, які можуть знаходитися або на нижчих (незбуджених) енергетичних рівнях, або на одному із збуджених рівнів:

$$E_e = E_i - E_0 \quad (2)$$

2. *Енергії коливання атомів*. Розрізняють декілька видів коливань:

а) *Валентні* - зумовлені періодичною зміною відстані між атомами по лінії, яка їх з'єднує. Якщо розглядати двоатомну молекулу як гармонічний осцилятор, можна розрахувати частоту таких коливань:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}, \quad (3)$$

де ν - частота коливань,

F - силова константа,

μ - приведена маса.

Енергія валентних коливань $E_k = h\nu(\nu + 1/2)$, де ν - коливальне квантове число. Енергія коливальних рівнів ніколи не дорівнює 0.

Для триатомних молекул можливі 2 види валентних коливань без зміни валентного кута

б) Для багатоатомних молекул можливі коливання із зміною валентних кутів - *деформаційні*. Деформаційні коливання бувають 4-х видів: ножичкові, маятникові, крутильні, віяльні.

в) Як правило, зміна валентного кута супроводжується зміною міжатомних відстаней. Такі коливання називаються *валентно-деформаційними*.

3. Енергія обертання молекули як цілого навколо центра мас.

$$E_{об} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_m} (j+1)j, \quad (4)$$

де I_m - момент інерції молекули, який залежить від маси атомів і міжатомних відстаней,

j - оберտальне квантове число.

Енергія молекули становить суму всіх видів енергій.

$$E_m = E_e + E_k + E_{об} \quad (5)$$

Найбільшу величину енергії мають електронні збуджені рівні. Коливальні рівні мають меншу енергію, оберտальні - ще меншу:

$$E_e > E_k > E_{об} \\ 1000 : 100 : 1$$

Відносні енергії переходів зменшуються в ряду: електронні > коливальні > оберտальні, причому вони відрізняються приблизно на порядок. Для оберտальних переходів достатньо низької енергії (великі довжини хвиль, мікрохвильова або дальня ІЧ-область). Коливальні переходи потребують більшої енергії (ближня ІЧ-область), а для здійснення електронних переходів необхідна ще більш висока енергія (видима і УФ-області).

Для кожного типу переходів існує багато різних можливих рівнів енергії, тому може поглинатися випромінювання з різними довжинами хвиль. Зазвичай переходи зображують з допомогою діаграми енергетичних рівнів.

4. Особливості молекулярних спектрів в УФ і видимій областях спектру.

Чисто оберտальні переходи можуть відбуватися в дальній ІЧ- або мікрохвильовій області електромагнітного спектру (приблизно від 100 мм до 10 см), енергія в яких недостатня для здійснення коливальних або електронних переходів. При кімнатній температурі молекула зазвичай знаходиться на нижньому рівні електронної енергії, який називається основним станом (E_0). Таким чином, оберտальні переходи відбуваються в основному електронному стані, хоча можлива і помітна заселеність збуджених станів молекули. Коли

відбуваються тільки обертальні переходи, спектр поглинання складається із дискретних ліній, довжини хвиль яких відповідають певним переходам. Відповідно, можна отримати важливі характеристики про енергетичні рівні молекул, які відповідають обертальним переходам. Однак для аналітичних цілей цей діапазон використовується рідко.

Із збільшенням енергії (зменшенням довжини хвилі) до обертальних переходів додаються **коливальні**, в результаті стають можливими різні обертально-коливальні переходи. Молекула з кожного обертального рівня нижнього коливального рівня може перейти на різні обертальні рівні збудженого коливального рівня. Крім того, може бути декілька різних збуджених коливальних рівнів зі своїм набором обертальних рівнів у кожного.

При ще більш високих енергіях (у видимій області і УФ-областях) стають можливими переходи між різними електронними рівнями, на які додатково накладаються обертальні і коливальні переходи. В результаті з'являється величезна число можливих переходів. І хоча всі види енергії квантовані і переходам відповідають дискретні значення довжин хвиль, їх занадто багато і вони надто близько розташовані, щоб розрізнятися як окремі лінії чи смуги. Спектри отримуються ще більш "змазаними". Результируючий спектр містить широкі (огиначаючі) смуги поглинання.

Спектри обертання в аналізі використовують дуже рідко; коливні, які відповідають енергетичним рівням $200 - 5000 \text{ см}^{-1}$ ($3 - 60 \text{ кДж/моль}$), є основою методів ІЧ-спектроскопії.

Молекулярна абсорбційна спектроскопія ґрунтується на вивченні **електронних спектрів** молекул, сполук та іонів у розчині. Для збудження електронів потрібна енергія, яка перевищує 60 кДж/моль ($\leq 2000 \text{ нм}$). Зміна енергії електрона пов'язана з електронними переходами, які відображаються появою смуг у спектрі молекул, оскільки на енергетичні рівні електронів накладаються коливні, які призводять до розмивання спектра.

Електронні переходи у видимій і УФ-областях спектра зумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, які входять в склад молекули. Поглинаючі групи в молекулі називаються **хромофорами**, молекули, які містять хромофори, називаються **хромогенами**. Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи. Довжина хвилі випромінювання, яке поглинається, відповідає енергії, необхідній для переходу, а інтенсивність поглинання визначається ймовірністю переходу при взаємодії електронної системи молекули з випромінюванням і полярністю збудженого стану.

Оскільки величина енергетичних рівнів молекул залежить від її будови, **аналітичним сигналом** в молекулярно-абсорбційному аналізі є сукупність

енергій фотонів, які різні молекули здатні поглинати, тобто **спектр поглинання електромагнітних коливань**.

5. Види спектрів

Спектри бувають суцільні (безперервні), смугасті та лінійчасті. Випромінювання суцільного спектра складається з сукупності електромагнітних хвиль, довжини яких змінюються безперервно. Смугастий спектр складається з декількох смуг, в межах яких довжини хвиль змінюються безперервно, розділених інтервалами відсутності випромінювання. Лінійчасті спектри характеризуються сукупністю випромінювання певних довжин хвиль (рис. 1.).

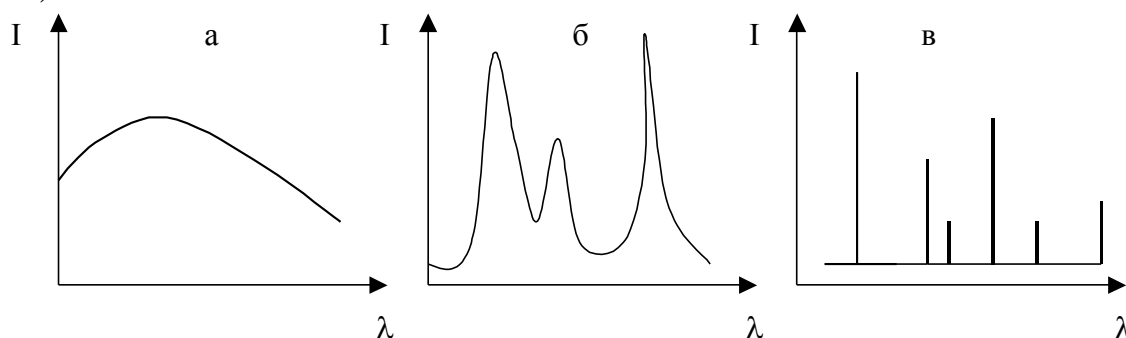


Рис. 1. Види спектрів випромінювання: *a* - суцільний (безперервний), *б* - смугастий, *в* - лінійчастий.

Кожному можливому переходу між рівнями енергії відповідає певна спектральна лінія, яка характеризується в спектрі певною частотою або довжиною хвилі. **Спектр поглинання** зображають у вигляді графічної залежності оптичної густини (поглинальної здатності) A або молярного коефіцієнта поглинання (ϵ_λ), чи пропускання (T) від частоти (ν) або довжини хвилі (λ) (рис. 2,3). Частота при мінімумі пропускання (ν_1, ν_2) або довжина хвилі при максимумі поглинання (λ_1, λ_2) є параметрами для якісного аналізу, а залежність інтенсивності смуг поглинання або оптичної густини від концентрації використовують для кількісного аналізу

Природа смуг поглинання в ультрафіолетовій (10-400 нм) і видимій (400-760 нм) областях спектра однакова і пов'язана з числом і положенням електронів в молекулах та йонах, а в інфрачервоній області (760-10⁶ нм) – з коливанням атомів в молекулах.

У **спектрі поглинання речовини** може бути одна і більше смуг. Якщо в спектрі речовини є декілька смуг, то окремі з них часом можуть перекриватися і тоді спектр поглинання ускладнюється.

На відміну від лінійчастих спектрів поглинання атомів, **спектр поглинання молекул** має смугастий характер, тобто складається з сукупності більш-менш розмитих смуг розділених ділянками практичної відсутності поглинання.

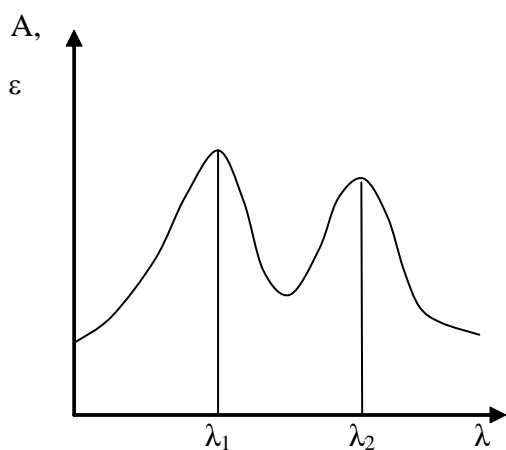


Рис. 2. Залежність A і ϵ від λ

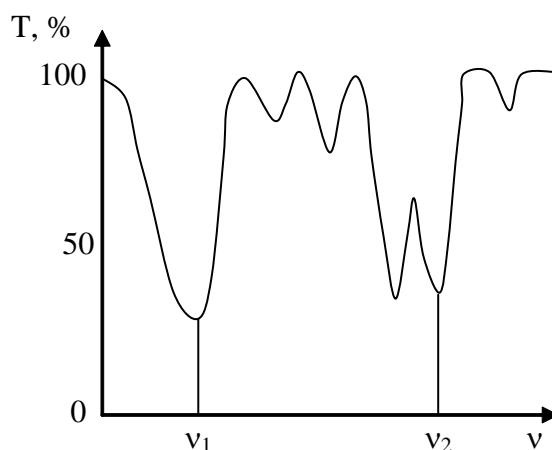


Рис. 3. Залежність T від ν

6. Якісний аналіз за спектрами поглинання ґрунтується на таких їх властивостях:

1. Немає двох речовин, які б мали абсолютно однаковий спектр поглинання. Тому якісний аналіз (ідентифікацію) речовин проводять шляхом порівняння спектра досліджуваної речовини із спектрами відомих індивідуальних речовин, одержаних в однакових умовах.

2. Число смуг поглинання залежить від числа активних коливань в молекулі. Активними є коливання, які призводять до зміни дипольного моменту молекули. Чим більше атомів в молекулі, тим більша кількість активних коливань.

3. Експериментально досліджено, що деякі функціональні групи в складі молекул мають характерні смуги поглинання великої інтенсивності, які мало залежать від загальної будови молекул. Такі смуги поглинання називають *характеристичними або груповими*.

З допомогою характеристичних коливань можна проводити молекулярний, функціональний, а в деяких випадках, і фазовий аналіз.

Зміщення частоти характеристичних коливань дає інформацію про структуру молекули, про внутрішньомолекулярні або міжмолекулярні взаємодії. Таким чином, вивчення спектрів поглинання дає інформацію як про якісний склад, так і про структуру молекул.

Слід відмітити, що через велику кількість органічних і неорганічних речовин і порівняно малий набір функціональних груп, зробити однозначний висновок про якісний склад об'єкту аналізу тільки за даними спектра поглинання важко. Тому молекулярно-абсорбційний метод часто комбінують з іншими фізико-хімічними методами або з попереднім розділенням об'єкта аналізу на чисті компоненти або простіші суміші.

7. Основний закон світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера)

Здатність поглинати (абсорбувати) передусім залежить від **природи речовини та концентрації** і може бути використана для її визначення. На цьому ґрунтуються фотометричні методи аналізу. З оптичних методів аналізу вони є найпоширенішими, тому що з їх допомогою можна визначати майже усі хімічні елементи.

Кількісна залежність поглинання світла від природи речовини і концентрації забарвленого розчину виражається законами світлопоглинання. Основний закон світло поглинання встановлює залежність поглинальної здатності речовини від її природи, концентрації та товщини шару, через який проходить світло з початковою інтенсивністю (I_0).

При проходженні світла інтенсивністю I_0 через шар речовини, вміщеної в кювету з прозорого матеріалу, частина випромінювання (I_r) відбивається або розсіюється на поверхні розділу фаз, частина поглинається, витрачаючись на збудження молекул аналізованої речовини (I_a), решта (I_t) виходить з кювети:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера (Б-Л-Б) має вигляд:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl}$$

Величину $A = \lg I_0/I_t$ називають *оптичною густиною або абсорбційністю*. З використанням абсорбційності закон Б-Л-Б має вигляд:

$$A = \varepsilon cl$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання; l – товщина шару, що поглинає світло, см; C – концентрація розчину, моль/л.

Оптична густина є безрозмірною відносною величиною і може набувати значень від 0 до ∞ . Однак апаратурні особливості, можливість прояву відхилень від основного закону світлопоглинання та інше зумовлюють використання в аналізі лише область значень A , що не перевищують одиниці.

Коефіцієнт ε називають молярним коефіцієнтом поглинання або екстинкцією. Ця величина характеризує інтенсивність забарвлення речовини у розчині і індивідуальні властивості забарвлених сполук та є найважливішою їх оптичною характеристикою. ε визначає чутливість фотометричної реакції і методу.

Чисельно він дорівнює абсорбційності зразка товщиною 1 см при концентрації 1 моль/л, має розмірність л/моль · см. Екстинкція не залежить від товщини шару і концентрації поглинаючої речовини, а залежить від будови речовини, хвильового числа світла, що проходить через нього, температури і є фізико-хімічною константою речовини. Чисельні значення екстинкції, які використовуються в аналізі, в основному лежать в межах $10 - 10^5$.

Частку поглинутого світла характеризує значення пропускну здатності (трансмисії):

$$T = I/I_0 \quad (T \leq 1).$$

Коефіцієнтом пропускання прийнято вважати її відсотковий вираз:

$$T, \% = T \cdot 100.$$

Пропускання зв'язане з оптичною густиною співвідношенням:

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Оптична густина розчину є адитивною величиною. Закон адитивності – важное дополнение к закону Бугера - Ламберта -Бера. Сущностью закона адитивности является независимость поглощения индивидуального вещества от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Якщо розчин містить декілька забарвлених речовин, що поглинають, то

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n, \text{ або}$$

$$A_{\text{сум.}} = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n), \text{ де}$$

де 1, 2, ... n – окремі речовини.

Практика показує, що закон Бера не завжди виконується, тобто спостерігається не лінійна залежність коефіцієнта поглинання від концентрації. Одна з суттєвих причин відхилення має інструментальний характер і зумовлена немонохроматичністю світлового потоку. Численними є хімічні фактори, які спричиняють відхилення від основного закону. Ці фактори зумовлені участю поглинаючої речовини, наприклад, забарвленого комплексу, в конкуруючих реакціях – протолізу іона металу та ліганду, полімеризації центрального іона в комплексній сполуці, утворення комплексів іншого складу, таутомерних перетворень реагента. Щоб максимально уникнути впливу конкуруючих реакцій, проходження основного процесу оптимізують, тобто створюють умови максимального виходу аналітичної форми металу.

Закон Бугера-Ламберта-Бера має **низку обмежень**, які треба враховувати:

- закон справедливий лише для монохроматичного випромінювання;
- величина коефіцієнту ε залежить від показника заломлення середовища, який практично не залежить від концентрації тільки у випадку малих її значень. У разі високих концентрацій розчиненої речовини зміна показника заломлення спричиняє відхилення від закону;
- якщо в процесі зміни концентрації відбуваються фізико-хімічні зміни частинок, що поглинають світло (димеризація, полімеризація, міцелоутворення, зміна складу тощо), то це викликає відхилення від закону;
- температура під час вимірів повинна залишатися сталою;
- пучок випромінювання повинен бути паралельним.

8. Прилади абсорбційної спектроскопії

Кожний абсорбційний спектральний прилад містить наступні необхідні частини: джерело випромінювання, оптичні засоби, приймач потоку випромінювання (детектор).

1. Джерело випромінювання безперервного, суцільного спектра в необхідному діапазоні довжин хвиль.

Як джерело випромінювання для видимої області найчастіше використовують лампи розжарювання з вольфрамовою ниткою (W , $T = 3000K$), які дають світловий потік із суцільним спектром випромінювання в широкому діапазоні (350 – 1000 нм). В окремих випадках джерелом випромінювання може бути ртутно-кварцева лампа (лінійчатий спектр в діапазоні 315-630 нм).

Для ультрафіолетової області – газорозрядні лампи H_2 (суцільний спектр у діапазоні 220 – 350 нм), D_2 , Hg високого тиску. Для інфрачервоної – штифт Глобара (SiC) $T=1200-1500K$.

2. Монохроматор – призначений для виділення з суцільного спектру джерела випромінювання вузького інтервалу довжин хвиль. Для ультрафіолетової області – кварцеві призми, світлофільтри. Для видимої – скляні призми, світлофільтри. Для інфрачервоної – призми з LiF , $NaCl$, KBr , CaF_2 .

У всіх областях використовуються дифракційні решітки – ретельно відполірована пластинка (наприклад, із алюмінію), на яку нанесено багато паралельних штрихів (заглибин) – 15000-30000 на дюйм. Штрихи служать для розсіювання променів, які падають на решітку. Роздільна здатність решітки залежить від кількості штрихів, вона більша, ніж у призми, тому у більшості сучасних приладів решітки їх замінили.

В загальному прилади для вимірювання абсорбції випромінювання називають **фотометрами**.

У фотоколориметрії використовують поліхроматичний світловий потік. Прилади – фотоелектроколориметри – дають можливість виділяти з видимого спектра невелику ділянку в інтервалі довжин хвиль 20–100 нм за допомогою світлофільтрів; для них визначено λ_{max} , тобто довжину хвилі, яка максимально поглинається.

Світлофільтри застосовують для збільшення чутливості і точності визначень, оскільки використовується поглинання лише тих довжин хвиль, які максимально поглинаються забарвленою сполукою.

Для виділення монохроматичного світла з певною довжиною хвиль користуються приладами — спектрофотометрами, в яких монохроматорами служать диспергуючі призми або дифракційні ґратки. Використання спектрофотометрів забезпечує високу монохроматизацію потоку

випромінювання, що значно підвищує чутливість та селективність спектрофотометричного методу порівняно із фотоколориметричним.

Прилади, у яких використані світлофільтри – **фотоелектроколориметри**, – призначені тільки для кількісного аналізу.

Спектрофотометри використовуються як для кількісного, так і для якісного аналізу, бо дають змогу одержувати спектри абсорбції, тобто залежність T або A від N або ν' .

3. Пристрій для розміщення досліджуваного зразка – кювета.

Кювета для зразка (зазвичай розчину), природно, має бути прозора в досліджуваному діапазоні довжин хвиль. Для виготовлення кювет використовують ті ж матеріали, що і для оптичних деталей: в приладах для фотометрії, які працюють у видимій області спектра – скло і кварц, для роботи в ультрафіолетовому діапазоні використовують кварцове скло чи кварц, а для роботи в ІЧ-діапазоні – кювети з віконечками із кристалів солей, наприклад, NaCl , LiF , KBr .

4. Детектор – пристрій, який перетворює енергію випромінювання в сигнал зручний для реєстрування, найчастіше електричну енергію. Перетворення світлової енергії в електричну у детекторі зв'язане з явищем фотоэффекту – відривом електронів від атомів різних речовин під впливом світлової енергії (А. Ейнштейн отримав Нобелівську премію у 1905 році за відкриття цього явища).

Вибір детектора визначається довжиною хвилі випромінювання, що реєструється. У УФ- і видимому діапазоні зазвичай використовують фотоелементи. Фотоелемент складається із випромінюючого катоду і аноду. Між ними подається висока напруга. Коли фотон попадає у віконце елемента і досягає катоду, то той випускає електрон, який притягується до аноду. В результаті виникає електричний струм, який можна підсилити і виміряти. Відгук матеріалу катоду залежить від довжини хвилі, тому для різних ділянок спектру необхідні різні фотоелементи. ІЧ-випромінювання – це теплове випромінювання, тому в інфрачервоному діапазоні використовують детектори, які перетворюють тепло в електричний сигнал – термопари (термоелементи) і болометри.

5. Реєстратори – пристрої для реєстрації відгуку детектора, фіксують сигнал детектора на стрілкових або цифрових вимірювальних приладах. У видимій області можлива візуальна індикація, коли людське око грає роль і детектора, і реєстратора.

Фотометри можуть бути однопроменеві і двопроменеві.

Однопроменеві прилади найчастіше використовуються в навчальних лабораторіях, так як вони відносно недорогі і в той же час дозволяють отримати дуже хороші результати. В цьому типі приладів випромінювання від джерела

проходить тільки через кювету порівняння чи кювету з досліджуваним зразком почергово. Всі сучасні ГЧ-спектрофотометри є однопроменевими.

Двопроменеві прилади складніші в роботі, але мають ряд переваг, зокрема забезпечують більш високу стабільність вимірів, автоматично компенсують дрейф інтенсивності джерела випромінювання, зручніші для якісного аналізу, коли потрібно отримати весь спектр випромінювання. В основному двопроменеві фотометри використовуються як записуючі пристрої, тобто автоматично змінюється довжина хвилі, а оптична густина як її функція автоматично реєструється. В таких приладах один промінь проходить через кювету із зразком, а інший – через кювету із розчином порівняння. В результаті детектор вловлює випромінювання від зразку і розчину порівняння, а вихідний сигнал детектора пропорційний відношенню їх інтенсивностей.

Пристаюючи до роботи з фотометром або спектрофотометром, потрібно уважно вивчити правила роботи та інструкцію.

9. Кількісний фотоколориметричний аналіз. Фотометричні реакції

Кількісний аналіз з використанням молекулярних спектрів поглинання – найпоширеніший у практиці аналітичної хімії. Метод має порівняно високу чутливість – нижня межа визначення може досягати значень 10^{-6} , а в окремих випадках і 10^{-7} моль/л (10^{-4} – 10^{-9} % для сильнозабарвлених речовин). Досягається і достатньо висока вибірковість за рахунок оптимізації умов вибору: рН, концентраційних умов, усунення впливу сторонніх компонентів.

Фотоколориметричне визначення складається з двох етапів:

1. Переведення визначуваного компонента в сполуку, яка поглинає світло.
2. Вимірювання оптичної густини розчину.

Для кількісного аналізу треба визначити оптичну густина в певному вузькому спектральному діапазоні. Тому для проведення тільки кількісного аналізу немає необхідності використовувати спектральний прилад за повною схемою. Достатньо виміряти абсорбційність в певних фіксованих спектральних діапазонах, які можна виділити з допомогою простих дисперсійних елементів – світлофільтрів. Найчастіше кількісний аналіз проводять у видимій та ультрафіолетовій областях. Якщо використовується візуальна детекція – прилади називаються фотоколориметрами, якщо фотоелектрична – фотоелектроколориметрами.

Оскільки фотометричні методи використовуються для аналізу малих концентрацій, а переважна більшість речовин у розбавлених розчинах безбарвна або слабо забарвлена, то для проведення фотометричних вимірювань у видимій області спектра необхідно визначувати речовини перевести в інтенсивно забарвлені сполуки. З цією метою використовують неорганічні або

органічні речовини (фотометричні реактиви), які в строго певних умовах утворюють з досліджуваною речовиною стійкі забарвлені сполуки. Їх і фотометрують (вимірюють світлопоглинання).

Аналіз речовин, які не поглинають у видимій області (**безбарвних**), проводять шляхом перетворення їх за допомогою **фотометричних реакцій** в забарвлені сполуки.

До реакцій, які використовують у фотометрії, ставлять багато вимог, які здебільшого збігаються з вимогами стосовно аналітичних реакцій взагалі.

Головні вимоги до реакцій утворення забарвлених сполук – фотометричних реакцій:

1. Реакція повинна проходити вибірково і швидко.
2. Реакція повинна проходити повно з високим виходом забарвленого продукту реакції.
3. Бажано, щоб вона проходила при кімнатній температурі.

Для того, щоб одержати точні і відтворювані результати аналізу, утворені забарвлені речовини повинні задовольняти наступним вимогам:

1. Забарвлення повинно бути стабільним у часі. В фотометрическом анализе можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10 - 15 мин.
2. Утворювана сполука повинна мати постійний склад.
3. Незалежність забарвлення від *pH* розчину. Якщо така залежність існує, підтримують необхідне значення *pH* за допомогою буферних розчинів.

10. Умови фотометрування.

Отриману в оптимальних умовах форму елемента фотометрують, тобто вимірюють оптичну густину розчину *A*. Розробка фотоколориметричної методики включає наступні етапи:

1. Вибір довжини хвилі світла. Якщо в розчині є один компонент, то для вимірювання вибирають довжину хвилі, що відповідає максимуму поглинання фотометрованої форми (λ_{\max}), бо це забезпечить найвищу чутливість визначення. Якщо таких смуг є декілька, то вибирають ту з них, яка є найінтенсивнішою. Це забезпечує найвищу чутливість визначення. Найліпше вибирати пологий максимум, тому що відхилення значень ϵ тут незначні, якщо встановлення потрібної довжини хвилі відбувається з недостатньою точністю. Бажано, щоб довжина хвилі відповідала максимальному значенню екстинції даної забарвленої речовини.

2. Вибір світлофільтра. Кожен світлофільтр характеризується кривою пропускання, тобто залежністю $T, \% - \lambda$, та напівшириною смуги пропускання. Смуга пропускання коливається в межах кількох десятків нм для скляних і значно вужча (10–12 нм) для інтерференційних. З двох фільтрів ліпший той, для якого більший коефіцієнт *T* і менша напівширина смуги пропускання. Щоб

правильно вибрати фільтр, треба знати спектр поглинання досліджуваного розчину. Бажано максимальне перекривання кривих поглинання та кривої пропускання фільтра чи наближення максимуму поглинання сполуки в розчині (λ_{\max}) до довжини хвилі максимального пропускання (τ_{\max}) світлофільтра. Орієнтовно при виборі світлофільтра використовують відоме правило, що колір фільтра повинен доповнювати колір розчину. Якщо потрібно вибрати фільтр з двох (чи більше) наявних з близькими характеристиками, то обирають той, з яким оптична густина розчину найбільша. Робочими значеннями A є межі 0,1–0,8, в яких середня відносна похибка визначення концентрації за рахунок похибки вимірювання A найменша.

а) Максимум пропускання світлофільтра повинен відповідати максимуму поглинання речовини.

б) Якомога менша ширина пропускання світлофільтра, щоб випромінювання було близьке до монохроматичного.

3. Вибір розміру кювети. Довжина кювети повинна бути така, щоб абсорбційність лежала в межах 0,4 – 1, бо в цьому випадку досягається найменша похибка визначення концентрації. Хоч з основного закону значення A пропорційне ℓ за сталих $\epsilon\ell$ і C і здавалося б варто прагнути до максимальних значень ℓ , бо відносна похибка зменшується зі збільшенням ℓ , проте не варто виходити за межі $A=1,0$. За великих ℓ зростають втрати за рахунок розсіювання потоку розчином, тому $\ell > 5,0$ см практично не використовують, враховуючи головне – зростання похибки визначення C при $A > 1,0$.

4. Вибір розчину порівняння. Вимірювання A розчину завжди проводять стосовно розчину порівняння, при виборі якого враховують відповідність його складу досліджуваному розчину. Найліпшим варіантом є той, коли розчином порівняння є розчин холостого досліджуваного. Часто за розчин порівняння беруть воду чи інший прозорий у цих умовах розчинник, вводячи поправку на поглинання сторонніми компонентами. Для більшої точності абсорбційність розчину порівняння повинна бути близькою до абсорбційності досліджуваного розчину. Неправильний вибір розчину порівняння може призвести до систематичної похибки фотометричного визначення.

5. Спосіб приготування стандартних розчинів має бути ідентичним до способу приготування досліджуваних розчинів.

11. Способи визначення концентрації.

Залежно від вимог, які поставлено до аналізу, природи об'єкта аналізу та інших факторів вибирають один з таких способів знаходження концентрації визначуваного компонента: калібрувального графіка, порівняння оптичних густин, стандартних добавок та молярного коефіцієнта.

Розрахунок концентрацій при **вимірюванні абсорбційності** на одній довжині хвилі або при використанні одного світлофільтру може проводитися наступними методами:

1. При однаковій довжині кювети за **методом калібрувального коефіцієнта** $C_x = kA_x$, де $k = C_{cm}/A_{cm}$. Метод вимагає виконання закону Бера. За способом градуйованого графіка готують серію (5-6) стандартних розчинів за вибраних оптимальних умов. Бажано, щоб у межах серії зберігався основний закон світлопоглинання, а оптичні густини серій вкладалися в оптимальні межі з найкращою відтворюваністю результатів (0,1–1,0). Фотометрують серію розчинів при вибраних значеннях λ чи $\lambda_{\text{макс}}$ світлофільтра та l і будують залежність $A - C$, яка повинна бути прямою, що проходить через початок координат. Спосіб градуйованого графіка застосовують у випадку серійних аналізів однотипних проб, у разі виконання важливих завдань – арбітражу, атестації стандартних зразків і т.п.

2. Спосіб порівняння ґрунтується на порівнянні оптичних густин досліджуваного (A_x) і стандартного ($A_{ст}$) розчинів. Реакцію утворення забарвленої сполуки в обох розчинах проводять в аналогічних умовах. Цей спосіб застосовують при поодиноких визначеннях і він вимагає обов'язкового збереження основного закону, тому концентрацію стандартного розчину вибирають якомога ближчою до концентрації досліджуваного.

3. Якщо умови приготування стандартних і досліджуваних розчинів важко відтворити, користуються різновидом способу порівняння – способом добавок. Він ґрунтується на порівнянні оптичних густин досліджуваного розчину (A_x , C_x) і того ж розчину, але з відомою добавкою (C_a) визначуваного компонента (A_{x+a}).

4. Ще одним різновидом способу порівняння є спосіб молярного коефіцієнта, за яким концентрацію C_x розраховують з рівняння основного закону. Величину ε знаходять у довідниках. Якщо в довідниках немає відповідних даних, ε визначають експериментально за допомогою стандартного розчину: $\varepsilon = A_{cm}/C_{cm} l_{cm}$.

5. У практиці фотометричного аналізу виникає потреба визначати окремі компоненти в дво- і полікомпонентних забарвлених системах. В основу аналізу таких систем покладено правило адитивності оптичних густин. При наявності в розчині декількох речовин з різними спектрами поглинання, але які частково перекриваються, можливе визначення концентрацій окремих речовин, якщо виміряти абсорбційності на різних довжинах хвиль або світлофільтрах.

6. Незважаючи на всі переваги, фотометричний метод має один недолік – невисока точність визначення, яку можна оцінити в 2–5% відносних. Для підвищення точності методу та розширення інтервалу визначуваних концентрацій застосовують різницевий варіант (“диференційна фотометрія” –

невдалий термін) фотометрії. Його відмінною рисою є те, що замість розчинника, холостого розчину чи іншого розчину порівняння застосовують забарвлений розчин визначуваного компонента відомої концентрації. Вимірюють відносну величину оптичної густини $A_{\text{відн}}$ чи відносного пропускання $T_{\text{відн}}=T_0/T_x$. Звичайний фотометричний метод можна вважати окремим випадком різницевого варіанта, в якому $A_0=0$ і тоді $A_{\text{відн}}=A_x$. Звичайний варіант називають ще абсолютною фотометрією.

При використанні фотометрії з **візуальною детекцією** порівняння інтенсивності забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів може здійснюватися такими способами:

1. Метод стандартних серій. Готують серію стандартних розчинів з певним кроком за концентрацією речовини, яку визначають. Наливають їх в кювети з однаковою довжиною поглинаючого шару. Досліджуваний розчин наливають в таку ж кювету і вибирають дві кювети з стандартними розчинами, інтенсивність кольору в яких більше і менше інтенсивності кольору досліджуваного розчину. Концентрація речовини в досліджуваному розчині знаходиться в межах концентрацій цих стандартних розчинів.

Метод практично не вимагає обладнання, але досить трудомісткий, точність його не перевищує 10 %. Не вимагається виконання закону Б-Л-Б.

2. Метод розбавлення. В дві кювети з однаковою довжиною поглинаючого шару наливають досліджуваний і стандартний розчини так, щоб інтенсивність забарвлення стандартного розчину була меншою ніж досліджуваного. Проводять розбавлення досліджуваного розчину об'ємом V_0 до вирівнювання забарвлення і вимірюють кінцевий об'єм досліджуваного розчину – V_x . Концентрацію речовини розраховують за формулою:

$$c_x = c_{cm} \cdot \frac{V_x}{V_0}$$

Метод точніший, ніж попередній і не вимагається виконання закону Б-Л-Б.

3. Метод зміни довжини поглинаючого шару. В дві кювети наливають досліджуваний і стандартний розчини так, щоб інтенсивність забарвлення стандартного розчину була меншою, ніж досліджуваного. Занурюючи скляний стержень в кювету з досліджуваним розчином, зменшують довжину поглинаючого шару l_x до вирівнювання його забарвлення із забарвленням стандартного розчину з довжиною шару l_{cm} . Концентрацію розраховують за формулою:

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

Метод вимагає виконання закону Б-Л-Б.

ТЕМА 4. РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

1. Суть рефрактометричних методів аналізу.

Метод, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, називається **рефрактометричним**.

Заломленням або рефракцією (від лат. Refractus – заломлений), називають зміну напрямку прямолінійного поширення світла при переході з одного середовища в інше. Заломлення, так само як і поглинання світла, є наслідком взаємодії його із середовищем.

Слово **рефрактометрія** означає вимірювання заломлення світла. Більш широкий зміст цього терміна включає всі методи кількісної оцінки цього явища, включаючи рефрактометричний аналіз.

Заломлення світла оцінюється за величиною **показника заломлення**. Показник заломлення n служить мірою ступеня взаємодії випромінювання з речовиною середовища.

Величина показника заломлення залежить від складу індивідуальних речовин і систем, від того, в якій концентрації і які молекули зустріне світловий промінь на своєму шляху, тому що під дією світла молекули різних речовин поляризуються по-різному. Саме на цій залежності і заснований рефрактометричний аналіз.

Метод цей має цілу низку переваг, які забезпечили йому широке застосування в хімічних дослідженнях і при контролі технологічних процесів. Вимірювання показника заломлення є вельми простою операцією, яка може бути здійснена з високою точністю і витратою дуже малої кількості речовини і мінімального часу. Звичайні рефрактометри (прилади для вимірювання показника заломлення) надійно забезпечують точність до $10^{-3}\%$. При застосуванні деяких спеціальних методів рефрактометрії точність може бути збільшена на декілька порядків.

Точне визначення показника заломлення забезпечує і точність визначення змісту аналізованої речовини.

Рефрактометричний аналіз складних систем доцільний в тих випадках, коли систему в силу певних умов можна розглядати як подвійну чи потрійну. Це буває необхідно при роботі з розсолами постійного складу (наприклад, морська вода), при контролі цукроварного виробництва. У деяких випадках ряд речовин попередньо тим чи іншим способом видаляють, а частину, що залишилася розглядають як двох або трикомпонентну систему.

Методи рефрактометрії застосовують для контролю чистоти і для ідентифікації індивідуальних речовин, для визначення будови органічних і неорганічних сполук, при вивченні розчинів і в інших дослідженнях.

2. Показник заломлення.

Відхилення світлового променя від початкового напрямку при переході його з одного середовища в інше тим більше, чим більша різниця в швидкостях поширення світла в двох даних середовищах. Відомо, що з найбільшою швидкістю світло поширюється у вакуумі. Якщо немає необхідності в особливій точності, можна вважати що швидкість світла у вакуумі становить $3 \cdot 10^8$ м в секунду. Вакуум є найменш оптично густим середовищем.

Згідно з хвильовою теорією світла **абсолютним показником заломлення** світла $n_{\text{абс.}}$ для даної прозорої середовища (речовини) є відношення швидкості поширення світла у вакуумі (V_0) до швидкості світла в цьому середовищі (V) (речовині). Швидкість світла у вакуумі в 1,00027 рази більше швидкості світла в повітрі. Так як швидкість світла у вакуумі є граничною, то показники заломлення для всіх речовин і будь-яких середовищ більше одиниці.

Згідно законам заломлення світла при всіх обставинах має місце наступне рівність (рис. 1).:

$$n_{\text{абс.}} = \frac{V_0}{V} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

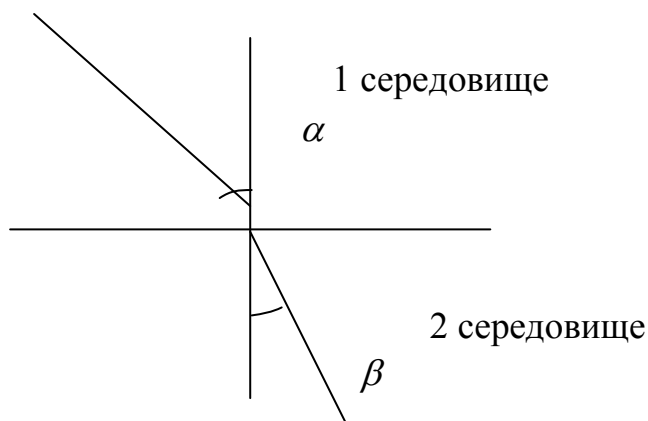


Рис. 1. Заломлення світла на межі вакууму (1) з іншим середовищем (2)

З того, що $n_{\text{абс.}} > 1$, випливає, що $\alpha > \beta$. Таким чином, при переході світла з оптично менш густого середовища 1 в середовище з більшою оптичною густиною 2 кут падіння світла завжди більше кута заломлення (рис. 1).

Якщо розглядати будь-які два середовища (1 і 2), то заломлення світла в одному з них (середовищі 2) при попаданні в неї світла з середовища з меншою оптичною густиною буде характеризуватися **відносним показником заломлення**:

$$n_{2-1} = \frac{V_1}{V_2}$$

де V_1 і V_2 – швидкості поширення світла відповідно в середовищі 1 і 2.

Коли говорять про показники заломлення твердих і рідких тіл, то зазвичай мають на увазі їх відносні показники заломлення по відношенню до повітря. Ці величини позначаються буквою n і називаються просто показниками заломлення.

Величина показника заломлення **залежить** від природи речовини, його густини, довжини хвилі падаючого світла, температури, концентрації (для розчинів) і тиску (для газів).

Природа речовини в даному випадку визначає ступінь деформованості його молекул під дією світла – ступінь поляризованості. Чим інтенсивніша поляризованість, тим сильніше заломлення світла.

Вплив **температури** на значення показників заломлення газуватих і рідких тіл пов'язане з величинами їх коефіцієнтів об'ємного розширення. Об'єм усіх газуватих і рідких тіл при нагріванні збільшується, густина зменшується і, як наслідок, зменшується і показник заломлення. Коефіцієнт об'ємного розширення твердих тіл відносно невеликий і відповідно до цього зміна температури менше позначається на величині їх показника заломлення.

Залежність показника заломлення від **довжини** світлової хвилі називають **дисперсією** (від лат. dispersus - розсіяний). Ті вимушені коливання електронів, які пов'язані з впливом світлової хвилі на речовину і є причиною поляризації атомів і молекул, яка приводить до заломлення світла, знаходяться в певному співвідношенні з довжиною світлової хвилі. Співвідношення це таке, що чим менше довжина хвилі, тим значніше заломлення.

Табличні значення показників заломлення найчастіше наводяться для жовтої лінії (лінія D) в спектрі натрію і позначається n_D . Довжина хвилі, відповідна цій лінії, $\lambda_D = 589,3$ нм.

Для багатьох розчинів спостерігається залежність показника заломлення від **концентрації** розчину. Для розведених розчинів справедлива рівність:

$$n = n_0 + KC$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника; C – концентрація розчиненої речовини, K – емпіричний коефіцієнт, величина якого визначається шляхом знаходження показників заломлення розчинів відомих концентрацій.

За умови збереження сталості всіх тих факторів, від яких залежить величина показника заломлення, його значення буде визначатися тільки природою контактуючих середовищ.

3. Вимірювання показника заломлення.

Практично показник заломлення визначають у видимій частині спектру за допомогою приладу **рефрактометру**. Використовують два основні види цих приладів: рефрактометри типу Аббе і рефрактометри типу Пульфріха. Схема і

техніка роботи на цих приладах однакова, різниця тільки в конструкції. Найчастіше користуються рефрактометрами типу Аббе: рефрактометр лабораторний універсальний РЛУ, рефрактометр ІРФ-22, рефрактометр лабораторний РЛ, рефрактометр лабораторний харчовий РХЛ-4 та інші.

Визначити показник заломлення на цьому приладі можна як у прохідному (для прозорих речовин), так і у відбитому (для темних, забарвлених, мутних речовин) світлі. Відповідно, при вимірах використовуються два методи: метод граничного заломлення променя і метод повного внутрішнього відбиття.

4. Дисперсія речовини і молекулярна рефракція.

Важливою характеристикою оптичних властивостей речовини є дисперсія – залежність швидкості поширення хвиль світла від їх довжини. Звідси випливає ще одне визначення цього поняття: **дисперсія** – зміна показника заломлення при зміні довжини хвилі (частоти). Дисперсія речовини визначається інтенсивністю розкладання світла даною речовиною.

Якщо залежність показника заломлення від довжини хвилі лінійна, то така дисперсія називається **нормальною**. Такий характер має дисперсія прозорих речовин. Збільшення показника заломлення при зменшенні довжини хвилі особливо помітне в короткохвильовій частині спектру. Різка зміна показника заломлення у вузькому діапазоні довжин хвиль називається **аномальною** дисперсією.

Дисперсією пояснюється розкладання білого світла в спектрі при проходженні його через призму: кольорові промені, що входять до складу білого світла, неоднаково заломлюються призмою. Найменше відхилення від початкового напрямку мають червоні промені, найбільше – фіолетові. Відповідно, зі збільшенням довжини хвилі показник заломлення зменшується. Кількісно дисперсію оцінюють як різницю

$$D = n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$$

де n_{λ_1} – показник заломлення при довжині хвилі λ_1 ; n_{λ_2} – показник заломлення при довжині хвилі λ_2 . Чим більша різниця в показниках заломлення для двох хвиль довжини λ_1 і λ_2 , тим більше дисперсія.

Зазвичай дисперсію речовини прийнято оцінювати за величиною різниці показників заломлення для довжин хвиль, які відповідають лініям С і F – граничним лініям середньої частини спектра видимого світла. Лінія С – червона лінія в спектрі водню (656,3 нм). Лінія F – синя лінія в спектрі того ж елемента (486,1 нм). Різниця показників заломлення для указаних довжин хвиль $n_F - n_C$ називається **середньою дисперсією** Δ_{FC} .

Так як абсолютно певні значення показника заломлення і дисперсії характерні не тільки для чистої речовини, але і для сумішей строго певного

складу, то вимірювання показників заломлення і дисперсії можуть також служити і для **ідентифікації складних систем**.

За таких умов є можливість правильно оцінити дисперсію речовини.

Молекулярна рефракція.

На заряджені частинки, які здійснюють вимушені коливання в результаті впливу світлової хвилі, впливають сусідні заряджені частинки – електрони і ядра інших атомів і молекул. Чим більше цих частинок в одиниці об'єму, тим помітніше позначається цей вплив. Це положення в найзагальнішому вигляді пояснює залежність показника заломлення від густини речовини. Ця залежність може бути виражена таким чином:

$$f(n)=r \cdot d$$

де r – коефіцієнт пропорційності, який називається **питомою рефракцією**.

Для розрахунку рефракції, було запропоновано декілька рівнянь. Найбільшого поширення набула теоретично обґрунтована формула Лоренца-Лорентца.

На підставі уявлень про поляризацію атомів і молекул речовини (діелектрика) в електричному полі можна прийти до висновків, що функція $f(n)$ має вигляд:

$$f(n)=\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

тоді

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=r \cdot d$$

звідки

$$r=\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

Це вираз для питомої рефракції носить назву формули **Лоренца-Лорентца** (розмірність питомої рефракції відповідає питомому об'єму, м³/кг). Питомий об'єм – об'єм одиниці маси речовини, величина обернена густині.

Якщо розглянути деякий коефіцієнт α , значення якого характеризує величину диполя, виникаючого в молекулі під впливом електричного поля, напруженість якого дорівнює одиниці (1 в/м), то виявляється, що для даної речовини з молекулярною масою M значення питомої рефракції прямопропорційне α :

$$r = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \alpha$$

де N_A – число Авогадро.

Величина α залежить від природи речовини і називається поляризованістю. Поляризованість є характеристикою деформації молекул під дією електричного поля.

Множення питомої рефракції на молекулярну масу дає величину **молекулярної рефракції R** в м³/кмоль:

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \cdot \alpha$$

Після підстановки чисельних значень π і N_A маємо:

$$R = 2,52 \cdot 10^{24} \cdot \alpha$$

Таким чином, величина молекулярної рефракції визначається лише інтенсивністю поляризації молекул речовини і, залежить від її поляризованості α , яка визначається тільки природою речовини і не залежить від зовнішніх умов, температури, тиску, а значить, і від агрегатного стану речовини.

У зв'язку з тим що поляризація молекули є сумарний ефект поляризації атомів, що входять до її складу, чисельне значення молекулярної рефракції повинно бути **сумою атомних рефракцій**. Тому молекулярна рефракція є адитивною властивістю (від лат. Additivus – одержуваний шляхом складання). Визначивши експериментально, шляхом вимірювання показника заломлення і густини, молекулярні рефракції відомих сполук можна застосувати отримані дані для розрахунку атомних рефракцій.

При роботі з сполуками, що мають подвійний і потрійний зв'язок між вуглецевими атомами, слід враховувати так звані інкременти зв'язків.

Якщо перехід речовини в розчин не супроводжується зміною поляризованості його молекул або молекул розчинника, то молекулярна рефракція розчину, як наслідок адитивності цієї величини, повинна складатися з рефракцій компонентів з урахуванням кількості їх молекул (кіломолей) в системі:

$$R_{p-ну} = R_{p-ка} \cdot N_{p-ка} + R_{p-р-ни} \cdot N_{p-р-ни}$$

де $N_{p-ка}$ і $N_{p-р-ни}$ – кіломольні частки розчинника і розчиненої речовини.

Це однаковою мірою справедливо як для розчинів рідких, так і для розчинів твердих речовин.

Визначення величини молекулярної рефракції є одним з методів, які застосовуються при визначенні складу речовини і структури його молекул, при ідентифікації речовини.

ТЕМА 5. ЛЮМІНІСЦЕТНИЙ АНАЛІЗ

5.1. Суть методу.

Більшість твердих речовин при сильному нагріванні світяться. Наприклад, розпечені тверді тіла випромінюють біле світло, яке має суцільний спектр частот. Із зниженням температури тіла зменшується інтенсивність його випромінювання, а у спектрі переважають довгі хвилі (червоні та інфрачервоні). При подальшому охолодженні тіло випромінює невидимі оком

інфрачервоні промені. Таке світіння розжарених тіл називають **температурним або тепловим рівноважним випромінюванням** (електромагнітне випромінювання з безперервним спектром, що випускається нагрітими тілами за рахунок їх теплової енергії).

Теплове випромінювання є найпоширенішим у природі. Воно здійснюється за рахунок енергії теплового руху атомів і молекул речовини, тобто за рахунок внутрішньої енергії і тому залежить від температури речовини.

У деяких речовин спостерігається світіння і без нагрівання – при кімнатній температурі, яке називається холодним світінням або **люмінесценцією**. Для того, щоб викликати люмінесценцію речовини, до нього необхідно підвести ззовні певну кількість енергії.

Джерела збудження люмінесціюючої речовини можуть бути різними. В залежності від джерела збудження частинок розрізняють наступні види люмінесценції:

<u>Джерело збудження</u>	<u>Вид люмінесценції</u>
Світловий потік (УФ, видиме світло)	Фотолюмінесценція
Енергія хімічних реакцій	Хемолюмінесценція
Енергія хімічних реакцій, які відбуваються в живих організмах	Біолюмінесценція
Рентгенівське випромінювання	Рентгенолюмінесценція
Механічна дія	Тріболюмінесценція
Електрична дія	Електролюмінесценція

Із всіх видів люмінесценції в аналітичній хімії найчастіше використовують фотолюмінесценцію молекул.

Люмінесцентне випромінювання відрізняється від інших видів випромінювання, зокрема температурного, за такими ознаками:

– тривалістю світіння (час світіння після усунення джерела збудження), яка $\geq 10^{-10}$ с;

– нерівноважністю процесу, бо не пов'язаний з тепловою енергією системи. Люмінесціююча молекула після втрати енергії збудження при кімнатній температурі не може знову її отримати у разі зіткнення з незбудженими молекулами, тобто збуджений електронний стан молекули за звичайних умов не перебуває у рівновазі з теплотою системи і енергією руху частинок;

– для люмінесценції характерне явище гасіння світіння сторонніми речовинами.

У фотолюмінесценції частинки речовини, поглинаючи електромагнітне випромінювання УФ і видимого діапазону довжин хвиль, яке надходить ззовні,

переходять в збуджений енергетичний стан. Збуджені частки досить швидко втрачають надлишкову енергію і переходять в основний стан. Такий перехід може відбуватися з випромінюванням фотонів люмінесценції або без випромінювання – шляхом передачі енергії оточуючим часткам у вигляді тепла. Таким чином, люмінесцентні частинка є **самостійним джерелом випромінювання**, що перетворює поглинену енергію збудження в власне випромінювання. Ця особливість люмінесценції відрізняє її від інших видів випромінювання – розсіювання та відбиття випромінювання, гальмівного випромінювання заряджених частинок (електромагнітне випромінювання заряджених частинок при зіткненні з іншими частинками) і т. д.

Всі люмінесцентуючі речовини називаються **люмінофорами** (органічні – органолюмінофорами), ця здатність визначається хімічною структурою речовини. Органічні і неорганічні люмінофори суттєво відрізняються за природою світіння. У перших процеси поглинання світла збудження і випромінювання протікають в межах кожної люмінесцентуючої молекули. У других в акті люмінесценції беруть участь не окремі атоми і молекули, а кристали (кристалофосфори).

Люмінесцентний аналіз переважає молекулярну спектроскопію абсорбційну за чутливістю – за сприятливих умов (великі значення молярних коефіцієнтів поглинання ϵ_λ , виходів світіння та незначні впливи сторонніх речовин) можна досягнути межі виявлення на рівні пікограмів в 1 мл (10^{-12} г/мл) розчину. До високої чутливості можна додати і широкі інтервали визначуваніх вмістів (до чотирьох порядків) за задовільної точності визначення (від 10^{-7} до 10^{-4} М). Висока чутливість люмінесцентного методу дає змогу використовувати люмінесцентні реакції для виявлення речовин у різних об'єктах, причому використовують реакції різних типів.

5.2. Механізм люмінесценції

Отриману енергію молекула може втрачати різними шляхами, серед яких може бути і випромінювання відповідно до схеми:



Молекула, поглинаючи квант світла, переходить із основного стану S_0 у збуджений електронний стан, наприклад S_1 (рис. 2).

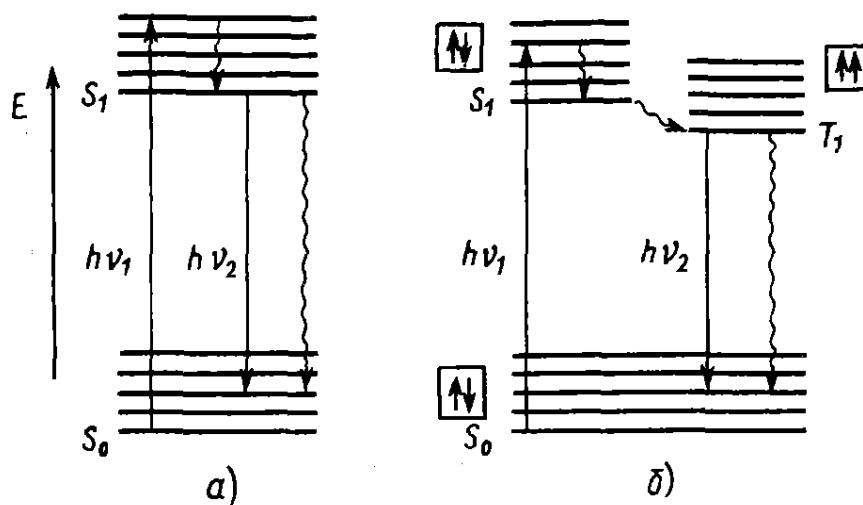


Рис. 2. Схема енергетичних переходів молекули, яка ілюструє виникнення флуоресценції (а) і фосфоресценції (б) (схема Яблонського)

При кімнатній температурі молекула зазвичай знаходиться в основному коливальному стані. Переходячи у збуджений стан, молекула попадає на один з його коливальних рівнів.

Поглинання молекулою кванту енергії здійснюється за дуже короткий час (10^{-15} с), далі за $\sim 10^{-12}$ с відбувається перехід електрона на нижній коливальний рівень збудженого стану (рис. 2, а, коротка хвиляста стрілка). Цей процес називається **коливальною релаксацією**. Повернення молекули з нижнього коливального стану S_1 в незбуджений стан S_0 може відбутися 3 шляхами:

1) втрата молекулою енергії у вигляді тепла в результаті зіткнень з іншими частинками, (процес **внутрішньої конверсії**, зображений на рис. 2, а, довга хвиляста стрілка); вказані процеси втрати енергії (**внутрішня конверсія і коливальна релаксація**) протікають дуже швидко ($\sim 10^{-12}$ с), через що флуоресценція з більш високих станів, ніж S_1 , зустрічається рідко.

2) повернення молекули на будь-який коливальний підрівень основного стану з випусканням енергії у вигляді кванта світла без зміни спіна електрона (**флуоресценція**). Для молекул більшості органічних сполук при кімнатній температурі це поглинання відповідає переходу з нижнього коливального рівня основного стану на один із коливальних рівнів першого або другого збудженого електронного стану тієї ж мультиплетності (S_1, S_2).

3) перехід молекули із збудженого стану S_1 в метастабільний стан T_1 , а далі в основний S або в результаті внутрішньої конверсії з виділенням теплоти (рис. 2, б, довга хвиляста стрілка), або з виділенням кванта світла (**фосфоресценція**).

Поки молекула знаходиться у збудженому стані, у одного з електронів може змінитися спін, і молекула перейде в більш низький за енергією триплетний стан за допомогою **інтеркомбінаційної конверсії**. Завдяки процесам внутрішньої конверсії і коливальної релаксації молекула далі досягає нижнього коливального рівня першого збудженого триплетного стану (T_1). Звідси молекула може повернутися в основний стан S_0 через випускання фотона. Це випускання і називають **фосфоресценцією**.

Переходи між синглетним і триплетним станами, наприклад, $S_1 \rightarrow T_1$ (рис. 2, б) в принципі заборонені (за правилами відбору, згідно яких заборонені переходи із зміною спіна електрона). Але такі переходи можуть здійснюватися в деяких умовах, наприклад, у присутності важких атомів (наприклад, галогенів). Час життя триплетного стану досить великий ($10^{-3} - 10^{-2}$ с).

Флуоресценція спостерігається набагато частіше за фосфоресценцію, особливо у рідких розчинах, де фосфоресценція зазвичай не спостерігається.

Фосфоресценція – процес триваліший, ніж флуоресценція. Тривалість процесу фосфоресценції становить від 10^{-3} до 10 с. Особливо тривалий світіння спостерігається в разі біоломінесценції. Для того, щоб виміряти фосфоресценцію, зразки заморожують, охолоджуючи їх до температури рідкого азоту (-196°C), при цьому процес зіткнення зводяться до мінімуму.

5.3. Характеристики люмінесценції

Найважливішими характеристиками фотолюмінесценції молекул речовин є їх спектри поглинання, збудження і люмінесценції.

Спектри поглинання молекул зумовлені електронними переходами з основного стану в збуджений, їх представляють у вигляді залежності величини поглинання від частоти (довжини хвилі). Величина поглинання може бути виражена пропусканням ($T, \%$), оптичною густиною (A) або коефіцієнтом молярного поглинання (ϵ). При поданні спектра поглинання у вигляді кривих $T, \% = f(\nu)$, $A = f(\nu)$ або $T, \% = f(\lambda)$, $A = f(\lambda)$ вказують товщину поглинаючого шару (l , см) і концентрацію речовини (c , моль / л).

Спектри люмінесценції зумовлені електронними переходами з збудженого стану в основний. Їх представляють у вигляді залежності інтенсивності люмінесценції (I) від частоти (довжини хвилі) випромінювання, що випускається. Він є індивідуальною характеристикою люмінесціуючої речовини і його використовують для ідентифікації. Форма і положення спектру не залежать від довжини хвилі збудження люмінесценції. Форма спектра люмінесценції визначається природою молекули та внутрішніми взаємодіями в ній і практично не залежить від міжмолекулярної взаємодії.

Спектри збудження характеризують активне поглинання, що викликає люмінесценцію молекул речовин. Ці спектри представляють у вигляді залежності інтенсивності люмінесценції від частоти (довжини хвилі) випромінювання, що збуджує люмінесценцію. Спектр збудження за формою дуже схожий на спектр поглинання молекули, може відрізнитися від нього унаслідок інструментальних спотворень.

Люмінесценція речовини виникає за рахунок поглинання нею енергії збудження. Однак в енергію люмінесценції перетворюється не вся поглинута енергія збудження – частина поглинутої енергії при фотолюмінесценції витрачається на переходи без випромінювання. Енергія квантів, що випускаються, повинна бути менша за енергію квантів, що поглинаються.

Ефективність перетворення речовиною поглинутої енергії в енергію випромінювання відображають енергетичний (B_e) і квантовий (B_{kv}) виходи люмінесценції. **Енергетичний** вихід люмінесценції – це відношення випромінюваної енергії ($E_{люм}$) до поглинутої ($E_{погл}$):

$$B_e = \frac{E_{люм}}{E_{погл}} = \frac{N_{люм}}{N_{зб}} \cdot \frac{h\nu_{люм}}{h\nu_{зб}} = \frac{N_{люм}}{N_{зб}} \cdot \frac{\nu_{люм}}{\nu_{зб}}$$

де $N_{люм}$, $\nu_{люм}$, $N_{зб}$, $\nu_{зб}$ – кількість квантів, частота люмінесценції і кількість поглинутих квантів з відповідною частотою.

Квантовий вихід – відношення кількості квантів випромінювання до кількості поглинутих квантів:

$$B_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{люом}}}{N_{\text{зб}}}.$$

З двох останніх рівнянь одержуємо

$$B_e = B_{\text{кв}} \cdot \frac{v_{\text{люом}}}{v_{\text{зб}}},$$

або

$$B_e = B_{\text{кв}} \cdot \frac{\lambda_{\text{зб}}}{\lambda_{\text{люом}}}.$$

Оскільки $\lambda_{\text{зб}} < \lambda_{\text{люом}}$, то очевидно, що квантовий вихід є частиною енергетичного.

Вихід люмінесценції є характеристичним параметром речовини при фіксованих умовах і значеннях зовнішніх параметрів. Знання величини виходу люмінесценції і впливу різних факторів на цю величину має дуже велике значення для люмінесцентного аналізу. Очевидно, що чим більший вихід люмінесценції для якоїсь певної речовини, тим чутливіша аналітична реакція, яка основана на використанні випромінювання цієї речовини.

Важливою характеристикою люмінесценції є **тривалість світіння**. Вона являє собою середній проміжок часу, впродовж якого молекули люмінофора залишаються в збудженому стані. Вказану характеристику також називають середнім часом життя збудженого стану. Зазвичай час перебування молекул люмінофора в збудженому стані невелике і становить 10^{-10} - 10^{-7} с. Однак іноді вони можуть перебувати у збудженому стані значно більший проміжок часу – від 10^{-4} до 10^2 с.

5.4. Основні закони люмінесценції

1. Правило Каші стосується форми спектрів люмінесценції (флуоресценції, фосфоресценції) при збудженні їх випромінюванням різних довжин хвиль. Оскільки випускання квантів люмінесценції завжди відбувається з нижчого електронно-збудженого рівня молекули, спектр люмінесценції буде завжди одним і тим же незалежно від того, на якій енергетичний рівень потрапив електрон в результаті поглинання фотона. Це означає, що спектр люмінесценції **не залежить від довжини хвилі** збуджуючого випромінювання.

2. Закон Стокса–Ломмеля.

Закон Стокса–Ломмеля: спектр люмінесценції загалом і його максимум зсунуті щодо спектра поглинання і його максимуму в довгохвильову ділянку (рис. 3). Це означає, що речовини, які поглинають УФ-світло, можуть люмінесценціювати будь-яким світлом, але речовини, люмінесценція яких збуджується, наприклад, синім світлом, не можуть світитися фіолетовим, а

тільки зеленим, жовтим, червоним, тобто, розміщеним в більш довгохвильовій частині спектру.

Закон Стокса-Ломмеля розглядає поглинання і випромінювання світла всією сукупністю молекул, тому має статистичний характер. Наявність **антистоксової** ділянки (на рис. 3 – невеличка ділянка спектра, де смуги збудження і люмінесценції перекриваються) свідчить про те, що можлива нерівність $h\nu_{\text{люм}} > h\nu_{\text{зб}}$, тобто утворення більших за енергією квантів люмінесценції, яке можливе за рахунок комбінації наявної коливної енергії з поглинутими квантами.

Спектри поглинання і люмінесценції перетинаються в точці при ν_0 , яка відповідає збудженню електрона і випромінюванню кванта без втрат на переходи без випромінювання.

Відстань між максимумом спектра поглинання і максимумом спектра люмінесценції називається **стоксовим зміщенням**. Люмінофори характеризуються величиною стокового зміщення. Чим воно буде більше, тим більш надійне визначення речовини люмінесцентним методом.

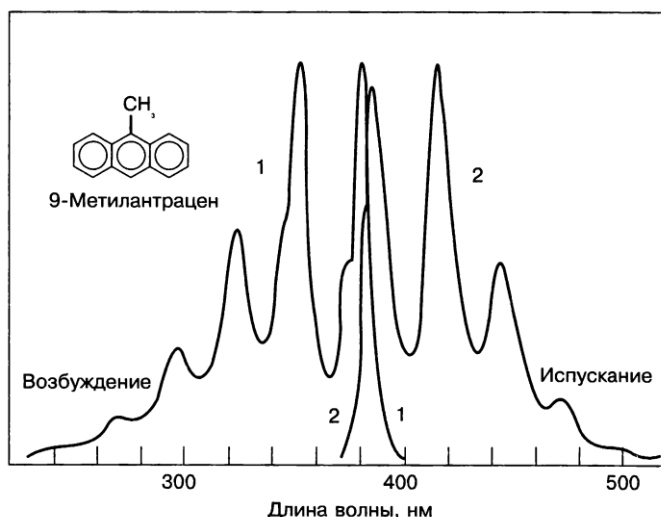


Рис. 3. Спектр збудження і випромінювання люмінесценціуючої молекули

3. Правило дзеркальної симетрії Льовшина.

За цим правилом нормовані (зведені до одного максимуму і подані у функції частот) спектри поглинання і люмінесценції дзеркально симетричні щодо прямої, проведеної через точку перетину спектрів перпендикулярно до осі частот (рис. 2.6). Це правило справджується для більшості молекул, особливо великих. Якщо виконується це правило, то правильне відношення

$$\nu_{\text{погл}} + \nu_{\text{люм}} = 2\nu_0,$$

тому

$$\nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{люм}} = 2(\nu_{\text{погл}} - \nu_0).$$

$\nu_{\text{погл}}$ і $\nu_{\text{люм}}$ – частоти max поглинання і люмінесценції, ν_0 – частота в точці перетинання спектрів.

Графік залежності $(\nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{люм}}) - \nu_{\text{погл}}$ повинен бути прямою з tg кута нахилу рівним 2.

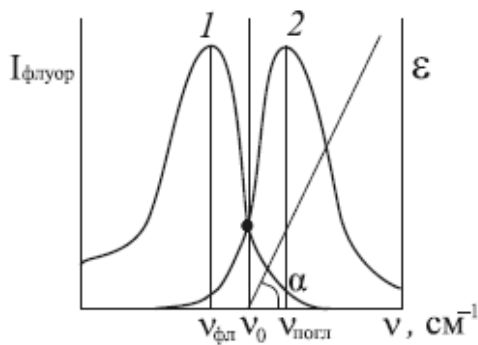


Рис.4. Дзеркальна симетрія спектрів люмінесценції (1) і поглинання (2)

Встановлена дзеркальна подібність спектрів поглинання і випромінювання для досить широкого ряду речовин. Ця симетрія проявляється для складних молекул і відсутня для простих молекул, що зв'язано, найімовірніше, зі значними внутрішньомолекулярними взаємодіями складних молекул. Збереження правила дзеркальної симетрії дозволяє побудувати спектр люмінесценції чи поглинання, маючи тільки один із них.

4. Закон Вавілова С.І.

Залежність між енергетичним виходом і довжиною хвилі збуджуючого потоку відома як закон Вавілова С.І., згідно з яким V_e спочатку зростає прямопропорційно до довжини хвилі збудження $\lambda_{зб}$ (I), залишається сталим на деякому інтервалі довжин хвиль і потім різко зменшується (II) (рис. 5):

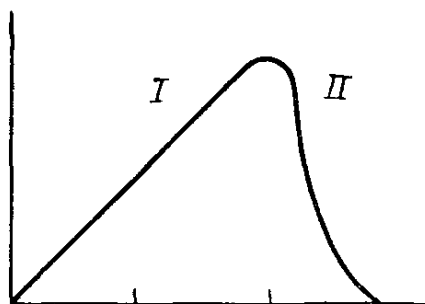


Рис. 5. Залежність енергетичного виходу від довжини хвилі збуджуючого потоку

У межах лінійної залежності V_e від $\lambda_{зб}$ правильне рівняння

$$V_e = k\lambda_{зб}$$

З останнього рівняння і рівняння

$$V_e = B_{кв} \cdot \frac{\lambda_{зб}}{\lambda_{люм}}$$

отримаємо

$$V_{\text{кв}} = V_{\text{е}} \cdot \frac{\lambda_{\text{люм}}}{\lambda_{\text{зб}}} = k \cdot \lambda_{\text{люм}},$$

де $\lambda_{\text{люм}}$ – довжина хвилі, що відповідає максимуму спектра люмінесценції.

Отож, враховуючи рівняння, у всьому спектральному діапазоні, де $V_{\text{е}}$ пропорційний $\lambda_{\text{зб}}$, квантовий вихід є сталим, тобто в цьому діапазоні довжин хвиль збудження у випромінювання перетворюється та сама частка поглинутих квантів, незалежно від їхньої частоти. Цей важливий висновок з закону Вавілова стосується лише стоксової ділянки спектра; у разі переходу до антистоксової (ділянка перекирвання спектрів) $V_{\text{кв}}$ різко зменшується.

Ця важлива закономірність пояснює, зокрема, важливу для практики особливість: спектр люмінесценції не залежить від того, якою ділянкою спектру збуджується люмінесценція дано речовини, тобто спектр люмінесценції залежить від набору енергетичних рівнів молекули і не залежить від того, які конкретно кванти світла були витрачені на перехід молекул у збуджений стан.

5.5. Гасіння люмінесценції.

Проблема, з якою часто зустрічаються при використанні люмінесценції в кількісному аналізі полягає в її **гасінні** багатьма речовинами. Гасіння може бути зумовлене самою люмінесціуючою речовиною.

Гасінням називають зменшення інтенсивності люмінесценції чи квантового виходу люмінесценції. Це одна з ознак люмінесцентного випромінювання і може бути викликане різними причинами.

За природою гасіння розрізняють гасіння першого та другого роду.

Гасіння **першого роду** зумовлюють хімічні та фізико-хімічні процеси з **незбудженою** молекулою люмінесціуючої речовини – частина енергії збудження витрачається, наприклад, на іонізацію молекули чи збільшення її коливного чи обертального руху. Тривалість збудженого стану τ не змінюється, бо у збуджений стан переходить лише та частина молекул, яка не зазнала змін. Спектр люмінесценції за такого типу гасіння змінюється.

Гасіння другого роду відбуває відбувається тоді, коли зовнішньої дії зазнають збуджені молекули – під час хімічних реакцій збуджених молекул, передачі енергії на незбуджені молекули,. Величина τ в таких випадках змінюється.

За ознакою зміни чи сталості τ можна визначити природу гасіння.

Враховуючи процеси гасіння, розрізняють:

– **концентраційне** гасіння (концентрація люмінесціуючої речовини перевищує 10–5 г/мл). За наявності концентраційного гасіння змінюється не

тільки інтенсивність (вона зменшується), а й спектр люмінесценції. При високих концентраціях проявляється також **ефект внутрішнього фільтру**. При проходженні світла через розчин інтенсивність його падає. Відповідно, на молекули розчину, які знаходяться в кюветі ближче до джерела збудження, падає світло більшої інтенсивності, ніж на молекули в товщині шару. Оскільки інтенсивність люмінесценції залежить від інтенсивності падаючого світла I_0 , то в міру ослаблення потоку I_L буде зменшуватися. При малій концентрації цей ефект непомітний, при великій – суттєвий;

– гасіння сторонніми речовинами: йонами важких атомів, перехідних металів – I , Br^- , NO_3^- , Cu^{2+} , Fe^{3+} , O_2 , SO_2 , SO_4^{2-} , гідрохіноном та ін.;

– забарвлені сторонні речовини можуть гасити люмінесценцію через поглинання випромінювання забарвленим розчином. Природа такого виду гасіння аналогічна до впливу великих концентрацій люмінесцентної речовини (ефект “внутрішнього фільтру” або резонансне гасіння або);

– температурне гасіння, яке належить до гасіння другого роду, бо з підвищенням температури зменшується τ .

5.6. Якісний і кількісний люмінесцентний аналіз

Висока чутливість люмінесцентного методу дає змогу використовувати люмінесцентні реакції для виявлення речовин у різних об'єктах, причому використовують реакції різних типів. Для якісного аналізу іноді використовують **власну люмінесценцію речовин** – галогенідів $Sb(III)$, $Sn(II)$, $Tl(I)$, $In(III)$ і ін. Частіше користуються **реакціями утворення комплексних сполук**.

В якісному аналізі можна використати **явище гасіння** люмінесценції чи **зміни її кольору**. Варто зазначити, що у багатьох випадках люмінесценцію можна спостерігати візуально залежно від складності об'єкта. Велике значення люмінесцентний якісний аналіз має в біології, фармакології, медицині, сільському господарстві, харчовій промисловості. Наприклад, якість насіння перевіряють за характером світіння – життєздатне насіння має жовте, нежиттєздатне – коричневе світіння. Свіже насіння гороху та квасолі люмінесціює голубим світлом, старе – не люмінесціює. Здорове насіння пшениці люмінесціює рівномірним синьо-голубуватим світлом, а пошкоджене паразитами – не люмінесціює.

Ефективним є якісний аналіз з використанням **кристалофосфорів** для виявлення домішок у чистих речовинах. Кристалофосфори на основі CaO виявляють домішки Se і Fe за червоною люмінесценцією, $Tl(I)$ – за зеленою, $Bi(III)$ – фіолетовою.

Кількісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на залежності інтенсивності люмінесценції $I_{\text{л}}$ чи квантового виходу $V_{\text{кв}}$ від концентрації люмінесціюючої речовини. Кількість поглинутих речовиною квантів ($N_{\text{погл}}$) пропорційна різниці інтенсивності падаючого монохроматичного потоку I_0 та потоку, що вийшов з проби I_t :

$$N_{\text{погл}} = k(I_0 - I_t).$$

Інтенсивність люмінесценції залежить від кількості поглинутих квантів та квантового виходу світіння:

$$I_{\text{л}} = k'N_{\text{погл}}V_{\text{кв}} = kk'(I_0 - I_t) V_{\text{кв}}.$$

З основного закону світло поглинання:

$I_t = I_0 10^{-\varepsilon cl}$, де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; c – концентрація речовини моль/л; l – товщина поглинаючого шару, см.

Комбінуючи останні два рівняння отримаємо:

$$I_{\text{л}} = k''I_0V_{\text{кв}}(1 - 10^{-\varepsilon cl}).$$

Величини ε , l , k'' , I_0 , $V_{\text{кв}}$ – сталі, тому, об'єднавши їх у загальну сталу a , можна записати:

$$I_{\text{л}} = a \cdot C.$$

Стала a враховує те, що вимірюється лише частина випромінювання, яке рівномірно поширюється в усіх напрямках від центру світіння.

На практиці залежність справджується лише для малих концентрацій люмінесціюючої речовини C .

Таким чином, інтенсивність люмінесценції прямо пропорційна концентрації для низьких концентрацій речовини – верхня межа концентрації розчину в люмінесцентному аналізі зазвичай не перевищує 10^{-3} - 10^{-4} моль/л.

При більш високих концентраціях інтенсивність люмінесценції із збільшенням концентрації може знижуватися (концентраційне гасіння). Причину можна пояснити так: в розбавленому розчині поглинуте випромінювання рівномірно розподіляється у всій товщині розчину, а в розчині з високою концентрацією більшу частину випромінювання поглинає перший шар розчину на шляху випромінювання. Тому рівняння справедливе, коли через розчин **проходить** основна частина випромінювання (більше 92 %).

5.7. Обладнання для проведення люмінесцентного аналізу.

Для вимірювання флуоресценції використовують **флуорометри** і **спектрофлуориметри**, для вимірювання фосфоресценції – **фосфориметри**. Розглянемо їхні основні вузли:

1. Джерела збудження. Для збудження люмінесценції використовують ртутні, ртутно-кварцеві, ксенонові, вольфрамгалогенідні лампи, які дають випромінювання у УФ- і видимій області.

2. Пристрої для виділення спектрального діапазону. Для вимірювання люмінесценції необхідно відділяти випромінювання, що випускається, від вихідного. Найпростіше це зробити, вимірюючи випромінювання люмінесценції під прямим кутом до вихідного випромінювання. Випромінювання люмінесценції випускається у всіх напрямках, а вихідне випромінювання проходить прямо через розчин. В оптичних схемах приладів для вимірювання люмінесценції передбачено два таких пристрої. Один служить для виділення смуги випромінювання, яке збуджує речовину, другий – для виділення потрібної довжини хвилі (чи інтервала довжин хвиль) із спектру люмінесценції. В якості таких пристроїв використовують призмові і дифракційні монохроматори (в спектрофлуориметрах) і світлофільтри (в флуориметрах).

3. Детектори. Для детектування люмінесцентного випромінювання використовують фотоприймачі, які перетворюють світловий сигнал в електричний і лічильники фотонів.

ТЕМА 6. ХРОМАТОГРАФІЯ

1.1. Суть і особливості хроматографічних методів аналізу

Одне з важливих завдань сучасної аналітичної хімії – надійний і точний аналіз органічних та неорганічних речовин, часто близьких за будовою та властивостями.

Хроматографія – це велика область фізико-хімічних методів аналізу, яка поєднує в собі як способи концентрування і розділення, так і способи ідентифікації та кількісного визначення різноманітних речовин.

Хроматографічні методи посідають особливе місце серед ефективних методів аналітичного аналізу, оскільки **найбільш широко** використовуються завдяки своїй універсальності – дозволяють провести аналіз складних неорганічних та органічних речовин, що перебувають у газуватому, рідкому і навіть твердому агрегатному стані. Новітніми хроматографічними методами можна проаналізувати газоподібні, тверді і рідкі речовини з молекулярною масою від 1 до 10^6 . Це один із найважливіших аналітичних методів.

Найзагальніше визначення хроматографії – це фізико-хімічний метод розділення речовин, який ґрунтується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою і рухомою.

Нерухома фаза – це твердий адсорбент із розвиненою поверхнею або плівка рідини, адсорбційно закріплена на твердому носії; **функція нерухомої фази** – сорбувати, утримувати речовини. **Рухома фаза** – потік газу або рідини, який проходить (фільтрується) крізь шар сорбенту, **функція рухомої фази** – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх. Рухому фазу, що вводиться в шар нерухомої фази, називають **елюентом**, а рухому фазу, що виходить з колонки і містить розділені компоненти, – **елюатом**.

Компоненти аналізованої суміші (сорбат) разом з рухомою фазою пересуваються уздовж стаціонарної фази (сорбенту). Її зазвичай поміщають в скляну або металеву трубку, що називають **колонкою**.

У всіх випадках компоненти аналізованої суміші розподіляються між нерухомою і рухомою фазою. В залежності від сили взаємодії з поверхнею сорбенту (за яким-небудь механізмом) компоненти переміщуються уздовж колонки з різною швидкістю. Одні компоненти залишаються у верхньому шарі сорбенту, інші, з меншим ступенем взаємодії з сорбентом, знаходяться в нижній частині колонки, деякі покидають колонку разом з рухомою фазою. Таким чином компоненти розділяються.

Отже, розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці зумовлене їх **різним утримуванням** у нерухомій фазі. Молекули утримуються в результаті дії міжмолекулярних сил притягання або так званих сил Ван-дер-Ваальса, які мають електростатичну природу та виникають між сорбентом і сорбатом.

Неоднаковий розподіл компонентів суміші між фазами створює умови, необхідні для їх розділення та подальшого визначення. Це призводить до утворення на виході з колонки окремих зон, кожна з яких містить компонент розділюваної суміші.

Завдання аналітика – виявлення цих зон і визначення їх якісного і кількісного складу.

Всі сучасні хроматографічні методи володіють рядом загальних, причому дуже суттєвих рис. **Характерними особливостями** будь-яких хроматографічних методів є наступні:

- Висока роздільна здатність процесу розділення, зумовлена високою ефективністю процесу, що дає можливість розділення навіть близьких за природою, структурою і властивостями речовин.

- М'які умови розділення. Можна порівняти процес хроматографічного розділення сумішей з процесом розділення складних сумішей методом перегонки, але якщо звичайна перегонка здійснюється, як правило, в досить жорстких умовах (висока температура, глибоке вакуумування), то

хроматографічні розділення здійснюються в м'яких умовах (при атмосферному тиску, при звичайних температурах).

- Хроматографія – це процес динамічний, будь-яке хроматографічне розділення завжди полягає у переміщенні компонентів аналізованої проби рухомою фазою через шар нерухомої речовини.

- Відповідно, в будь-якому із варіантів хроматографічного методу обов'язкова наявність двофазової системи.

На основі вищевикладених особливостей хроматографії можна дати наступне повне визначення хроматографічним методам.

Хроматографічним методом називається фізико-хімічний метод розділення сумішей, при якому компоненти розділюваної суміші розподілені між двома фазами, одна з яких є нерухомим шаром з великою поверхнею контакту, а інша фаза є потоком, який фільтрується через нерухомий шар.

Перелічимо **основні завдання**, які можуть бути вирішені за допомогою хроматографічних методів:

- якісний і кількісний аналіз складних сумішей речовин;
- розділення багатоконпонентних за складом сумішей на індивідуальні компоненти;
- концентрування речовин з їх дуже розбавлених розчинів. цілі тут можуть бути самі різні: хроматографічні методи дозволяють сконцентрувати уран, що міститься в природних рудах в десятих, а то і сотих частках відсотка; сконцентрувати радій, що міститься в природних водах у концентраціях 10^{-5} - 10^{-6} г-атом/л. може стояти завдання добування цінних металів (срібла, золота, платини) з розбавлених технологічних розчинів (гідрометалургія) або виробничих стічних вод (питання екології);
 - очищення технічних продуктів від домішок, доведення цих продуктів до заданого ступеня хімічної чистоти, отримання чистих хімічних реактивів;
 - контроль різних виробництв методами хроматографії;
 - визначення молекулярної структури деяких сполук шляхом встановлення зв'язку між здатністю до сорбції і будовою даної речовини.

1.2. Класифікація хроматографічних методів аналізу

Існує багато варіантів здійснення хроматографічного аналізу. В основу класифікацій хроматографічних методів покладені принципи, що враховують наступні різні особливості процесу розділення:

- відмінності в агрегатному стані фаз хроматографічної системи, що розділюється;
- відмінності в характері взаємодій речовин, що розділюються, з нерухомою фазою;

- відмінності в способах практичної реалізації процесу хроматографічного розділення.

Наведемо основні варіанти класифікації відомих хроматографічних методів.

I. За агрегатним станом нерухомої та рухомої фаз. Для досягнення оптимального розподілу компонентів сумішей необхідно обрати оптимальну комбінацію стаціонарної та рухомої фази). Сорбент (нерухома фаза) може бути твердою речовиною або рідиною, що сорбована на твердому носії; рухома фаза може бути рідиною або газом; сорбати можуть перебувати у рідкому, газуватому або пароподібному стані (таблиця 1).

II. За природою сил міжфазової взаємодії сорбенту та сорбованих речовин (сорбатів) – за механізмом розділення, хроматографію поділяють на два основні види – молекулярну та іонообмінну, де реалізується розподіл відповідно молекул або іонів між фазами. До молекулярної відносять такі види хроматографії: адсорбційну, розподільчу, ексклюзивну (ситову, гель-проникну, гель-фільтраційну), афінну (біоспецифічну) хроматографію. До іонної – іонообмінну, іон-парну, лігандообмінну, осадову.

При **адсорбційній** адсорбція речовин відбувається на полярному сорбенті з неполярного елюенту завдяки донорно-акцепторній взаємодії чи утворенню водневих зв'язків (нормально-фазна) або на поверхні гідрофобізуючого сорбенту з полярного елюенту за допомогою дисперсійної (гідрофобної) взаємодії розділюваних молекул із поверхнею (збагачено-фазна).

Розділення в **розподільчій** хроматографії відбувається за рахунок розподілу хімічних сполук між двома фазами – нерухомою та мобільною. Залежно від полярності фаз можливими є нормально-фазний та збагачено-фазний варіанти.

У основі **іонообмінної** – хімічна реакція іонного обміну, різна здатність іонів до реакцій іонного обміну з фіксованими іонами сорбенту, які утворюються у результаті дисоціації іоногенних груп останнього.

Іон-парну можна розглядати як комбінацію адсорбційної та іонообмінної; як нерухому фазу використовують гідрофобізуючий адсорбент, як мобільну – водно-органічний елюент з додаванням поверхнево-активних іоногенних сполук (іон-парних реагентів). Розділення ґрунтоване на утриманні іон-парного реагенту на гідрофобній поверхні сорбенту з утворенням іоніту, який розділяє іонні сполуки.

Лігандообмінна базується на різній здатності сполук утворювати комплекси з катіонами перехідних металів (Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), тощо) та фіксованими лігандами нерухомої фази.

Афінна передбачає утворення міцного зв'язку зі специфічними групами (лігандами, афінатами) нерухомої фази на основі біологічних властивостей останніх. Так при розділенні ферментів лігандами служать їх субстрати, інгібітори чи коферменти, токсинів – рецептори, білків – антитіла.

Розподілу в **ексклюзивній** (ситовій, гель-проникній, гель-фільтраційній) РХ відбувається за рахунок різниці у розмірах молекул. Метод ґрунтується на розділенні молекул суміші за розміром з урахуванням їх різної здатності проникати у пори носія. При цьому першими з колонки виходять більші за розміром молекули (більшої молекулярної маси), які здатні проникати у мінімальне число пор носія. Останніми елюють речовини з малими розмірами молекул, які вільно проникають у пори сорбенту.

Осадова базується на різній розчинності осадів, що утворюються при взаємодії компонентів досліджуваної суміші з реагентом-осаджувачем. Перевагами цього методу є те, що розташовані вздовж сорбенту зони мають чіткі межі.

На практиці часто застосовується декілька механізмів розділення одночасно (адсорбційно-розподільчий, адсорбційно-ексклюзивний, тощо).

III. За апаратурним оформленням або способом проведення хроматографічного процесу: колонкова (в колонці або капілярі) і площинна (на папері або в тонкому шарі сорбенту) хроматографія.

1. Колонкова – нерухомою фазою, наприклад, гранулами діаметром 0,1-0,5 мм заповнюють трубку діаметром 2-6 мм і довжиною декілька метрів (набивна колонка) (рис. 2). Якщо нерухома фаза – рідина, вона наноситься на поверхню і в пори гранул інертного носія. Варіантом колонкової хроматографії є **капілярна**, коли рідка фаза наноситься на внутрішню стінку капіляра діаметром 0,1-0,5 мм і довжиною до 100 і більше метрів (рис. 3).

2. Площинна – використовується при рідкій нерухомій фазі:

а) тонкошарова – скляна або алюмінієва пластина, покрита тонким шаром носія, утримує нерухому фазу – розчинник;

б) паперова – нерухома фаза – спеціальний хроматографічний папір (типу фільтрувального), просочений відповідними реактивами.

У площинній хроматографії рух рухомої рідкої фази здійснюється завдяки капілярним силам.

IV. За методикою проведення аналізу:

1. Проявна (елюентна) хроматографія – в безперервний потік рухомої фази Е, яка практично не сорбується (елюента), вноситься порція об'єкту аналізу – суміш речовин А і В. Далі суміш промивають елюентом, який зазвичай підбирається так, щоб він не давав аналітичного сигналу. Елюент

захоплює частину компонентів об'єкту аналізу, яка знаходиться в рівновазі між ним і нерухомою фазою, і просуває їх вздовж нерухомої фази з різними для кожного компонента швидкостями. При достатній довжині колонки відбудеться повне розділення зон, причому компонент А, який менше сорбується, займе нижнє положення в колонці. Зона, яка містить компонент В з більшою сорбційною здатністю, буде розміщений у верхній частині. Між зонами сорбент буде заповнений чистим розчинником, тому отримується повне розділення компонентів. Зміну концентрації речовин, що розділяються, по виходу з колонки зображують у вигляді кривої – **хроматограми**. Зазвичай по осі абсцис відкладають об'єм газу-носія V (елюента), що проходить через колонку, а по осі ординат – зміну концентрації компонента, що хроматографується, після виходу його з колонки. Такий спосіб розділення використовують переважно в газовій хроматографії під час аналізу органічних речовин, і він дозволяє практично повністю розділити суміш на складові компоненти. Він є найбільш уживаним у високоефективній хроматографії і **єдиним способом кількісного аналізу**. Недолік методу полягає в тому, що внаслідок використання порівняно великої кількості елюента і відповідно значного розведення аналізовано суміші елюентом, концентрація компонентів після розділення стає у багато разів меншою, ніж вхідна (метод не для концентрування).

2. Фронтальна – при роботі за фронтальним методом крізь колонку безперервно пропускають об'єкт аналізу, який сам є рухомою фазою, і вимірюють концентрацію кожного компонента на виході з колонки. Сорбент насичується компонентами суміші з кращою здатністю до сорбції, а компонент з гіршою здатністю до сорбції рухається попереду інших вздовж шару сорбента і покидає колонку в чистому вигляді. Отже, крізь колонку спочатку проходить речовина, яка сорбується найгірше, а потім її суміш з речовиною, що сорбується краще, і т.д. Цей метод дозволяє виділити з суміші тільки одну, найменш здатну до сорбції речовину, тому для розділення речовин він малоприслатний. Проте метод є ефективним для виділення чистої речовини із технічного продукта за умови її найменшої здатності до сорбції або накопичення окремих речовин із дуже розбавлених розчинів за допомогою спеціальних сорбентів. Фронтальний аналіз застосовують, зокрема, для очищення води йонообмінними адсорбентами та очищення повітря активованим вугіллям в протигазах.

3. Витіснювальна – в нерухому фазу вноситься порція об'єкту аналізу – суміш компонентів А і В, розчинених в елюенті Е. Ця порція витискається через шар нерухомої фази потоком речовини-витіснювача D, який сорбується сильніше, ніж компоненти об'єкту аналізу. Компоненти суміші рухаються попереду фронта витіснювача до виходу з колонки з однаковою швидкістю,

розділившись на зони, що дотикаються між собою, у відповідності зі здатністю до сорбції. Використання цього методу ускладнюється важкістю вибору необхідної концентрації речовини-витіснювача, взаємною дифузією на межі зон, яка перешкоджає отриманню на виході з колонки достатньо чистих компонентів, і тривалістю процесу розділення. При вдалому виборі витіснювача з колонки можна витіснити тільки одну речовину, яка сорбується найгірше. Цей метод використовується в основному при визначенні мікродомішок.

Фронтальний та витіснювальний варіанти хроматографії потребують регенерації колонки перед наступним дослідом.

V. Залежно від мети проведення хроматографічного процесу розрізняють **аналітичну** і **препаративну** хроматографію. **Аналітичну хроматографію** використовують для визначення якісного та кількісного складу зразка. Зазвичай для цього відбирають малу кількість зразка (до 10 мг). Часто для отримання інформації не є обов'язковим повне розділення компонентів зразка, що визначається. Можна використовувати такі форми детектування, за яких відбувається руйнування досліджуваних речовин. Після розділення компоненти суміші не потрібні, тому їх викидають або знищують. Відповідно до малих кількостей зразка в аналітичній хроматографії використовують колонки малих розмірів (малого діаметра). **Препаративна хроматографія** – це процес виділення речовин із суміші у чистому вигляді в лабораторних умовах або у виробничих процесах з метою їх подальшого використання. Працюють з великою кількістю зразка (понад 10 мг, може бути більше 1 кг). Оскільки речовини розділяють для подальшого використання, не можна застосовувати деструктивні способи детектування. Колонки більші, ніж в аналітичній хроматографії.

VI. За **ефективністю** хроматографічного розділення, розрізняють **класичну та високоефективну** (під тиском) хроматографію. У випадку класичної хроматографії, тобто подібного до запропонованого М.С.Цветом варіанта, пробу вводять у колонку вручну, далі пропускають рухома фазу, яка проходить крізь сорбент під дією сили тяжіння та капілярних сил. На виході з колонки елюат збирають окремими порціями певного об'єму й аналізують у так званому режимі off-line (фракційний метод аналізу). У разі високоефективної хроматографії колонку малого внутрішнього діаметру заповнюють дрібнодисперсним сорбентом щільно, так що рухома фаза не може рухатись вздовж колонки за атмосферного тиску. Тому для протікання як проби, так і рухомої фази потрібно прикласти тиск, тобто підключити насос. Оскільки під тиском рухома фаза просувається досить швидко, то проводити аналіз у режимі off-line недоцільно. На виході з колонки приєднують детектор, в якому

безперервно вимірюється певний параметр елюату, що прямо пропорційний концентрації досліджуваного компонента. Це так званий режим in-line.

На сучасному етапі розвитку хроматографічних методів класичну хроматографію більше використовують із препаративною метою. Високоєфективну хроматографію застосовують для якісного і кількісного аналізу.

1.3. Сорбція та розподіл молекул між фазами

1.3.1. Сили міжмолекулярної взаємодії.

Розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці зумовлене їх *різним утримуванням* у нерухомій фазі. Молекули утримуються в результаті дії міжмолекулярних сил притягання або так званих сил Ван-дер-Ваальса, які мають електростатичну природу та виникають між сорбентом і сорбатом. Речовину, яка поглинає (сорбує) компоненти, називають *сорбентом*, а яка поглинається з газової або рідкої фази – *сорбатом*. Сорбент у хроматографії використовується як нерухома фаза.

Енергія взаємодії між молекулами сорбату та частинками сорбенту складається з енергій орієнтаційних, індукційних і дисперсійних сил. У багатьох випадках сорбція зумовлена також силами специфічної взаємодії – виникненням водневого або донорно-акцепторного зв'язку.

Орієнтаційна взаємодія виникає між полярними молекулами, які мають сталий дипольний момент. Взаємодія двох таких диполів зумовлює взаємне притягання молекул.

Індукційна взаємодія має місце між полярною і неполярною молекулами. При їх зближенні в неполярній молекулі виникає так званий індукційний диполь і в результаті відбувається взаємодія між індукційним і сталим диполями, що призводить до взаємного електростатичного притягання молекул.

Дисперсійна взаємодія виникає між різними молекулами, незалежно від їх полярності. Однак більш вагомий внесок в енергію міжмолекулярної взаємодії сили дисперсії роблять у разі взаємного притягання неполярних молекул. Дисперсійна взаємодія зумовлена міграцією електронної густини в атомі (молекулі) внаслідок безперервного руху електронів. Тому навіть у неполярних молекулах, які за своєю будовою є також системою заряджених частинок – протонів та електронів, виникають короткочасні миттєві дипольні моменти.

Водневий зв'язок виникає при взаємодії електропозитивних атомів водню, наприклад, тих, що входять до складу гідроксильної групи, з електронегативними атомами, в основному азоту, кисню та фтору. Водневий зв'язок у міжфазовій взаємодії сорбент-сорбат може утворюватись зокрема

тоді, коли сорбентом є речовина, на поверхні якої знаходяться хімічно зв'язані гідроксильні групи, а до складу молекул сорбату входять електронодонорні атоми.

Донорно-акцепторний (координаційний) зв'язок виникає між атомами, один з яких має вільну електронну пару, наприклад, атом кисню в молекулі води або атом азоту в молекулі ацетонітрилу, а другий – вільні атомні орбіталі, наприклад, d-орбіталі силіцію в кремнеземі. Виникнення донорно-акцепторного зв'язку зумовлене передачею електронної пари із заповненої орбіталі одного атома (донора) на вакантну орбіталь іншого (акцептора) з утворенням спільної зв'язувальної орбіталі. Особливо сприятливі умови для виникнення донорно-акцепторних зв'язків створюються при адсорбції іонів d-елементів на адсорбентах з іммобілізованими або хімічно закріпленими на їх поверхні органічними реагентами, до складу яких входять електронодонорні атоми.

Однією з найпоширеніших теорій, що пояснює адсорбцію молекул газу на поверхні твердого тіла, є **теорія Ленгмюра**. Згідно теорії Ленгмюра на поверхні адсорбента знаходиться силове поле, яке здатне притягувати молекули іншої речовини і утворювати мономолекулярний шар адсорбованих молекул. Утримання поверхневих атомів чи молекул здійснюється або фізичними вандерваальсовими силами міжмолекулярної взаємодії або хімічними – утворенням поверхневих сполук. Між поверхнею адсорбента і середовищем встановлюється рухома адсорбційна рівновага, яка визначається рівністю швидкостей адсорбції і десорбції молекул.

1.5.2. Адсорбція. **Адсорбція** – це процес поглинання молекул із газового або рідкого середовища поверхнею (зовнішньою і внутрішньою) твердої речовини.

Речовину, на поверхні якої відбувається концентрування іншої речовини, називають **адсорбентом**, а яка вилучається з газової або рідкої фази і утримується на поверхні – **адсорбатом**.

Адсорбція відбувається в результаті дії міжмолекулярних сил притягання. Взаємодія за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса та водневого зв'язку призводить до фізичної адсорбції, яка не впливає на стан поверхні адсорбенту. В разі фізичної адсорбції речовини елюються придатною рухомою фазою без їх руйнування. Якщо під час адсорбції на поверхні утворюються поверхневі хімічні сполуки, які за властивостями відрізняються від аналогічних об'ємних сполук, то адсорбцію називають хімічною. Елюювання в цьому разі може призвести до руйнування початкових сполук.

Слід зазначити, що взаємодія між адсорбентом та адсорбатом має переважно кооперативний характер і найвагоміший внесок різних сил

адсорбції в загальний процес розподілу речовин між фазами залежить від хімічної природи взаємодіючих компонентів адсорбційної системи.

Адсорбція речовин при досягненні стану міжфазової рівноваги залежить від:

- температури;
- хімічної природи (спорідненості до сорбенту) і концентрації або тиску газу адсорбату;
- хімічної природи, структури та площі поверхні адсорбенту.

Як правило, адсорбція – процес екзотермічний, тому з підвищенням температури величина адсорбції зменшується. Чим більша площа поверхні адсорбенту, а також концентрація адсорбату, тим більша величина адсорбції. Отже, змінювати час утримування речовини у колонці можна, змінюючи температуру і пористість адсорбенту.

Проявлення спорідненості до сорбенту особливо помітне при адсорбції кількох речовин, оскільки можливим є витіснення одних сорбованих речовин іншими, які мають більшу спорідненість, хоча, можливо, й меншу концентрацію.

1.5.3. Ізотерма адсорбції. Для адсорбента певної маси кількість адсорбованої речовини залежить від концентрації (чи парціального тиску) речовини, що адсорбується. Чим вища концентрація чи парціальний тиск речовини, тим більше її адсорбується. Залежність кількості речовини, адсорбованої з газуватої або рідкої фази (C_a), від її концентрації в розчині (C) у стані рівноваги за сталої температури називають **ізотермою адсорбції**.

Загальне рівняння, що описує ізотерму, таке: $C_a=f(C)$. Основні типи ізотерм адсорбції наведено на рис. 3.

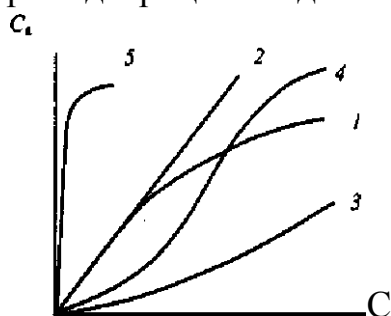


Рис. 3. Основні типи ізотерм адсорбції: 1 – випукла, ізотерма Ленгмюра (1 – тип); 2 – ізотерма Генрі (прямолінійна); 3 – увігнута, ізотерма Фрейндліха; 4 – s-подібна; 5 – H-тип (хемосорбція)

В ідеальному випадку (при малих парціальних тисках і відсутності взаємодії між компонентами суміші) ізотерма адсорбції має лінійну форму й описується рівнянням $C_a=DC$, де D – **коефіцієнт розподілу** речовини, за допомогою якого можна кількісно описати ступінь розподілу речовини між двома фазами у стані рівноваги. Коефіцієнт розподілу знаходять у статичних

умовах і обчислюють за формулою:

$$D = \frac{C_a}{C}$$

де C_a – концентрація речовини у твердій нерухомій фазі у стані рівноваги, моль/кг (ммоль/г); C – концентрація речовини у рухомій фазі у стані рівноваги, моль/л.

Коефіцієнт розподілу речовини між двома фазами, одна з яких тверда, має розмірність л/кг або мл/г. Він залежить від хімічної природи адсорбенту та адсорбату і від температури.

Відповідно до **теорії Ленгмюра**, кожна елементарна частинка поверхні адсорбенту (активний центр) поглинає тільки одну молекулу адсорбату, внаслідок чого поверхня адсорбенту заповнюється мономолекулярним шаром адсорбату. Адсорбовані молекули через деякий період часу залишають поверхню, тобто десорбуються. Кількість молекул, які адсорбуються (десорбуються) за одиницю часу, віднесена до одиниці поверхні, називають швидкістю адсорбції (десорбції). Швидкість адсорбції зростає зі збільшенням концентрації адсорбату.

У стані адсорбційної рівноваги швидкість адсорбції $U_{\text{адс.}}$ дорівнює швидкості десорбції $U_{\text{дес.}}$:

$$U_{\text{адс.}} = K_1 C (1 - \theta), \quad U_{\text{дес.}} = K_2 \theta,$$
$$K_1 C (1 - \theta) = K_2 \theta,$$

де K_1 , K_2 – константи швидкості відповідно адсорбції й десорбції; C – рівноважна концентрація адсорбату, моль/л; θ – частка зайнятих молекулами адсорбату центрів адсорбції на поверхні адсорбенту.

Розв'язавши рівняння відносно θ , отримуємо рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$\theta = \frac{bC}{1 + bC},$$

де $b = \frac{K_1}{K_2}$ – константа, що залежить від температури і характеризує взаємодію адсорбату й адсорбенту, або так звану поверхневу активність адсорбенту.

Позначимо максимальне число активних центрів адсорбенту, які можуть бути зайняті молекулами адсорбату, через a_∞ . Тоді $C_a = a_\infty \theta$ і рівняння перетвориться на рівняння випуклої ізотерми адсорбції, яку зображено на рис. 3 (крива 1):

$$C_a = a_\infty \frac{bC}{1 + bC},$$

За малих рівноважних концентрацій адсорбату величина C_a пропорційна концентрації C , що відповідає рівнянню ізотерми адсорбції Генрі, яка має лінійний характер (рис. 3, крива 2):

$$C_a = \Gamma \cdot C,$$

де Γ – коефіцієнт Генрі (коефіцієнт розподілу для твердої нерухокої фази).

Коефіцієнт Генрі не залежить від концентрації адсорбату і є сталою величиною за сталої температури. Речовини, які краще адсорбуються на певному адсорбенті, мають більші значення коефіцієнта Генрі.

При збільшенні спорідненості матеріалу сорбента і речовини Γ зростає, а при збільшенні температури – зменшується. Отже, при розділенні суміші речовин першою з колонки елююватиметься речовина, яка має найменший коефіцієнт розподілу, останньою – речовина, яка має найбільший коефіцієнт розподілу.

Хоча рівняння Ленгмюра було отримане теоретично, воно дає змогу за малих концентрацій за лінійною залежністю знайти коефіцієнт розподілу, а за високих, коли спостерігається насичення моношару, – *максимальну ємність адсорбента a_∞* .

У деяких випадках ізотерми адсорбції мають іншу форму – увігнуту (ізотерма Фрейндліха) або S-подібну (рис. 3, криві 3, 4), що зумовлено утворенням на поверхні адсорбенту полімолекулярного шару адсорбату. Однак за малих концентрацій речовин, які сорбуються, ця ізотерма адсорбції близька до лінійної залежності й сорбційна здатність різних речовин адекватна величині коефіцієнта Генрі. Ізотерми H-типу (рис. 3, крива 5) характерні для хемосорбції. У цьому разі на поверхні адсорбенту утворюється нова хімічна сполука, наприклад, при сорбції іонів металів на адсорбентах, модифікованих органічними комплексоутворювальними реагентами.

При врахуванні взаємодії між молекулами суміші спостерігається відхилення від лінійності як негативне (крива 2), так і позитивне (крива 3).

Форма ізотерм адсорбції, їх взаємне розміщення дає уяву про характер розподілу речовин в колонці і дозволяє вибрати умови адсорбційного хроматографічного розділення суміші.

1.5.4. Абсорбція. Абсорбція (розподіл) – це процес поглинання речовини з рідкої або газової фази усім *об'ємом* твердого тіла або рідиною. Речовину, яка поглинає (абсорбує) компоненти, називають **абсорбентом**, а яка поглинається з газової або рідкої фази – **абсорбатом**.

При контакті рідкої фази, яка містить розчинену речовину, з іншою рідкою фазою, що не змішується з першою і в якій цієї речовини немає, відбувається перехід речовини з однієї фази в іншу. Процес розподілу триває доти, доки

відношення концентрації речовини в обох фазах не досягне сталої величини, яка залежить від хімічної природи обох фаз (розчинників) та природи речовини, що розподіляється між ними. Відповідно до закону розподілу Нернста, за сталої температури у стані рівноваги відношення концентрацій речовини у рідких *фазах*, які не змішуються між собою, є величиною сталою:

$$\frac{C_2}{C_1} = D = \text{const},$$

де C_1 і C_2 – концентрація речовини у фазах, моль/л; D – **коефіцієнт розподілу** (безрозмірна величина).

Коефіцієнт розподілу не залежить від концентрації речовини, яка розподіляється між двома рідкими фазами, за умови однакового її молекулярного стану в обох фазах. Не залежить він також від об'ємів контактуючих фаз.

Розподіл розчиненої речовини між рухомою газовою і нерухомою рідкою фазами здійснюється за рахунок процесу розчинення і випаровування газу, що є компонентом аналізованої суміші, рідкою плівкою, розподіленою тонким шаром по поверхні твердого носія – *газорідинно-розподільна хроматографія*.

На цьому явищі ґрунтуються промислові процеси виділення і розділення – *абсорбція і ректифікація*.

Розподіл розчиненої речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються між собою – рухомим і нерухомим розчинником, лежить в основі рідинно-розподільної або екстракційної хроматографії. Найбільша швидкість руху в колонці спостерігається у компонента суміші з найменшим коефіцієнтом розподілу між розчинниками.

Коефіцієнти Γ і D характеризують один і той самий рівноважний стан розподілу речовини між двома фазами.

Утримування речовин у рідкій нерухомій фазі відбувається за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії.

ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

Газова хроматографія об'єднує всі хроматографічні методи аналізу, в яких рухомою фазою є газ, а компоненти суміші, що аналізується, подаються на колонку в газо- або пароподібному агрегатному стані.

При цьому розподіл молекул речовини між нерухомою фазою сорбенту та газуватою рухомою фазою може ґрунтуватися:

• на їх адсорбції на поверхні твердого сорбенту – в газоадсорбційній хроматографії. Адсорбція може бути зумовлена неспецифічними (орієнтаційними, індукційними і дисперсійними) та специфічними взаємодіями

(комплексоутворенням, або утворенням водневого зв'язку) і залежить від природи адсорбенту та сорбату;

- розчиненні в рідкій нерухомій фазі, закріпленій на пористому твердому носії – в газорідинній хроматографії.

Основоположними роботами з газової хроматографії були: розробка у 1951 р. радянськими вченими під керівництвом А.А.Жуховицького і К.О.Гольберта методу хроматермографії, що ґрунтується на різній зміні здатності газів до сорбції зі зміною температури; розробка газорідинної хроматографії у 1952 р. англійськими вченими А.Джеймсом і А.Мартіном. А.Мартін та Р.Сінг ще у 1942 р. передбачили можливість використання газу як рухомої фази.

4.1. Загальні положення. Рухома фаза у газовій хроматографії

Газова хроматографія є одним із найефективніших і найпоширеніших методів розділення та визначення хімічних сполук, особливо органічних, які можуть перебувати в газо- або пароподібному стані за температури до 300-400 °С. Цим вимогам відповідає близько 5% відомих органічних сполук, але саме ці сполуки складають 70-80% сполук, які використовує людина в сфері виробництва і побуту. Газова хроматографія є універсальним методом аналізу, який дає змогу розділяти й кількісно визначати різні суміші, включаючи низькокиплячі газоподібні сполуки та суміші рідких і твердих речовин. Успішне використання газової хроматографії пояснюється її значними перевагами перед іншими методами аналізу.

Передусім газовій хроматографії притаманна висока роздільна здатність, зумовлена можливістю використання капілярних колонок довжиною до декількох десятків і сотень метрів і діаметром 0,2-1 мм, а також можливість проведення аналізу як в ізотермічному, так і в програмованому термічному режимах.

Використання щільно упакованих набивних колонок малого діаметру, а також капілярних колонок із тонким шаром нерухомої рідкої фази, тобто невеликих об'ємів V_a і V_0 (об'єми відповідно нерухомої і рухомої (вільний об'єм колонки) фаз) значно прискорює аналіз. За експресністю аналізу багатокомпонентних сумішей газова хроматографія поза конкуренцією. Наприклад, жодним іншим методом неможливо протягом 1 год проаналізувати нафтопродукти, що складаються з багатьох десятків компонентів.

Нарешті, потрібно зазначити високу чутливість газохроматографічного аналізу (10^{-9} - 10^{-12} г/см³), потребу малої кількості проби для аналізу (0,1 мг і менше), хорошу відносну точність (0,1-1 %) та можливість автоматизації.

До речовин, які можна визначати методом газової хроматографії, ставлять такі вимоги:

- мають бути леткими; зазвичай це сполуки з молекулярною масою не більше 400-500;
- мають бути термостійкими, тобто при переведенні в газоподібний стан вони не повинні руйнуватися.

Рухома фаза. Рухому фазу у газовій хроматографії інакше називають **газ-носієм**. Вибір газу-носія зумовлений двома важливими факторами: ефективністю і чутливістю колонки, а також принципом детектування.

Можливість застосування газу як газу-носія визначається його фізичними і хімічними властивостями: хімічною інертністю, сорбційними властивостями, коефіцієнтом дифузії, в'язкістю.

До газу-носія ставляться такі основні вимоги:

1. Повинен забезпечувати необхідні дифузійні характеристики, які визначають ефективність колонки.
2. Відповідати необхідній чутливості і принципу дії детектора.
3. Бути інертним по відношенню до нерухомої фази, речовин, що аналізуються та матеріалу колонки і детектора.
4. Володіти якнайменшою здатністю до сорбції.
5. Бути достатньо чистим, легко доступним і мати невисоку вартість.
6. Мати якомога меншу в'язкість, щоб підтримувати невеликий градієнт тиску в колонці; вибухобезпечність.

Це достатньо жорсткі вимоги, тому в якості **газів-носіїв** використовують досить обмежений асортимент газів: гелій, азот, водень, аргон, оксид (IV) вуглецю, рідше повітря, неон, криптон, метан, і в останній час – водяну пару. Газ-носії вибирають залежно від класу органічних сполук, які мають розділяти, і застосовуваного детектора.

У переважній більшості випадків застосовуються гази, стиснуті до тиску 15 МПа в балонах ємністю 40 л. У випадках, коли неможливо або важко транспортувати сталеві балони з газами, застосовуються електролітичні або хімічні генератори водню, кисню, вуглекислого газу та ін.. Найдорожчим із перелічених газів є гелій, дешевими – азот і повітря.

4.2. Вплив різних факторів на хроматографічне розділення суміші речовин

4.2.1. Селективність і тривалість розділення у газовій хроматографії.

Впливати на селективність розділення можна:

- добором селективного сорбенту,

- для певної колонки зміною її температури під час аналізу, тобто застосуванням режиму програмування температури.

Тривалість розділення речовин (значення часів утримування) у газовій хроматографії залежить від температури і площі поверхні сорбенту. Відомо, що адсорбція тим більша, чим більша площа поверхні сорбенту. Отже, зменшивши площу поверхні, можна зменшити адсорбцію на вузькій ділянці нерухомої фази. Це призведе до прискорення проходження компонента суміші крізь сорбент, а отже до скорочення тривалості аналізу.

З підвищенням температури адсорбція зменшується. При цьому зменшується коефіцієнт розподілу речовини і виправлений час утримування. Отже, зменшити утримувані об'єми речовин, які сильно адсорбуються, можна підвищенням температури колонки або /і зменшенням питомої поверхні сорбенту.

4.2.2. Вплив швидкості потоку і тиску газу-носія на ефективність розділення.

З раніше виведених залежностей (ван Деємтер запропонував рівняння, яке пов'язує ВЕТТ (H) з лінійною швидкістю (U) потоку рухомої фази:

$H = A + \frac{B}{U} + C \cdot U$) відомо, що ефективність колонки має складну залежність від

швидкості потоку газу-носія, і що існує оптимальна швидкість, яка відповідає мінімальному значенню H – ВЕТТ. Тому для успішного проведення експерименту з розділення суміші речовин необхідно вибрати швидкість потоку, яка відповідає мінімуму значення H . Оптимальна швидкість газу-носія встановлюється експериментально.

Звичайний хроматографічний дослід проводиться при середньому тиску, який трохи перевищує атмосферний (760 мм рт. ст. або 101 кПа). Підвищення тиску приводить до зменшення H , і відповідно, сприяє покращенню ефективності колонки. Підвищення тиску викликає додатковий ефект, зв'язаний з міжмолекулярною взаємодією речовин суміші з газом-носієм, і газ-носії не тільки переносить речовину, а й впливає на коефіцієнт Генрі і величину об'єму утримання. Підвищуючи тиск, можна підібрати такі умови дослідів, які збільшать селективність нерухомої фази за рахунок зміни коефіцієнта Генрі. Застосування вакууму також сприяє в певних умовах кращому розділенню суміші речовин. Тому можливість *зміни тиску газу-носія* в широких межах, від вакууму до тиску в декілька сотень і навіть тисяч атмосфер, дозволяє вибрати оптимальні умови проведення дослідів.

4.2.3. Хроматографія з програмуванням температури.

Температура – один з основних факторів у газовій хроматографії, який визначає тривалість розділення, селективність колонки, розміття смуг. Для речовин із близькою полярністю послідовність елюювання корелює з їхніми температурами кипіння.

Кожна пара речовин добре розділяється за деякої певної температури. Суміш речовин, які киплять у широкому діапазоні температур, розділити за сталої температури колонки складно, а часом неможливо. Наприклад, за низьких температур добре розділяються легкі компоненти, однак час елюювання сполук гомологічного ряду експоненціально зростає і загальна тривалість аналізу стає значною. В міру підвищення температури, коли важкі компоненти елюються відносно швидко, розділення легких компонентів погіршується (особливо за суттєвої інерційності детектора). Легкі компоненти можуть взагалі не розділитися. Цей недолік можна усунути зміною сорбційної ємності в ході розділення за допомогою підвищення температури колонки за заданим законом.

Температура суттєво впливає як на коефіцієнт Генрі, відповідно на селективність сорбента, так і на коефіцієнт дифузії. З підвищенням температури зростає швидкість дифузійних процесів, які, залежно від визначальних стадій, можуть як збільшувати, так і зменшувати ефективність колонки. Зниження температури збільшує сорбційні здатності компонентів, тобто степінь розділення, але також збільшує тривалість аналізу. Тому оптимальна температура вибирається експериментально для кожної суміші компонентів, і повинна забезпечувати відсутність конденсації пари всіх компонентів та необхідне значення критерію розділення.

Хроматографічне розділення у більшості випадків проводиться в **ізотермічному режимі** – при постійній температурі впродовж всього дослідження по всій довжині колонки. В газових хроматографах для забезпечення ізотермічного процесу колонку поміщають в термостат.

У випадку аналізу сумішей, температури кипіння компонентів яких знаходяться в широкому діапазоні, найдоцільніше проводити розділення при поступовій зміні температури за певною програмою – у *програмованому режимі*.

Якщо процес починається при порівняно низьких температурах, то сорбованість більшості компонентів велика і швидкість їх хроматографічних зон в шарі сорбента мала. Із збільшенням температури внаслідок зменшення сорбованості і, відповідно, збільшення швидкості зон із колонки будуть виходити все більш важкі компоненти суміші.

Однак у хроматографії з програмуванням температури вибір нерухомих рідких фаз із необхідною термічною стійкістю є обмеженим через застосування високих температур.

4.3. Особливості газоадсорбційної хроматографії. Адсорбенти

У газоадсорбційній хроматографії нерухомою фазою є твердий адсорбент з великою питомою поверхнею (10-1000 м²/г), а рухомою – хімічно інертний газ-носій (азот, гелій, аргон, водень тощо).

У газоадсорбційній хроматографії дуже ефективним є розділення речовин в умовах програмованої температури. Відомо, що з підвищенням температури повнота адсорбції зменшується, що впливає на час утримування іп. У разі проведення розділення за сталої температури низькокиплячі сполуки елюються швидко, а висококиплячі затримуються в колонці довше, що призводить до розмивання їх кривих елювання.

Вид нерухомої фази відіграє основну роль у розділенні компонентів суміші, оскільки від його властивості залежить коефіцієнт селективності. Якщо він ≈ 0 , то ніяким збільшенням ефективності колонки розділення не досягнути.

Адсорбенти (нерухома фаза) є тонкодисперсними неорганічними або органічними матеріалами з питомою поверхнею понад 50 м²/г. Грубодисперсні макропористі адсорбенти мають розміри гранул у межах 0,01-1,0 мм і питому площу поверхні 400-800 м²/г. Розміри гранул високодисперсних адсорбентів, наприклад аеросилів, виготовлених на основі кремнезему, коливаються у межах 0,1-1,0 мкм, їх питома поверхня – 100-700 м²/г. Розрізняють зовнішню і внутрішню поверхні зерна адсорбенту, на яких відбувається адсорбція. У макропористих адсорбентах основна частка поверхні знаходиться всередині гранул. Швидкість адсорбції речовин на таких адсорбентах визначається в основному дифузійною молекулами у пори адсорбенту, і тому адсорбційна рівновага встановлюється повільно. Це призводить до розмивання кривих елювання, тобто до зменшення ефективності розділення речовин. Навпаки, на високодисперсних матеріалах адсорбція відбувається переважно на зовнішній поверхні мікрогранул, і тому адсорбційна рівновага встановлюється значно швидше. Внаслідок цього криві елювання мають гостру форму, ефективність розділення підвищується. Саме високодисперсні адсорбенти використовують у сучасній високоефективній рідинній і газовій хроматографії, в якій необхідна швидкість потоку рухомої фази (елюенту) забезпечується підвищенням тиску в хроматографічній системі.

Адсорбенти мають виявляти такі основні властивості:

- хімічну інертність відносно компонентів суміші і рухомої фази;
- відсутність каталітичної активності;

- селективність;
- механічну стійкість;
- лінійність ізотерми адсорбції, що забезпечує сталість утримуваного об'єму за різних концентрацій адсорбату;
- доступність.

Адсорбенти різних типів виявляють неоднакову адсорбційну здатність (селективність) щодо різних хімічних сполук. Однак неможливо встановити однозначний кількісний зв'язок між хімічною будовою речовин та їх здатністю адсорбуватися на різних адсорбентах. Загальноприйнятим є розподіл адсорбентів на дві групи – **полярні** (гідрофільні) та **неполярні** (гідрофобні) органічні й неорганічні. Полярні адсорбенти, такі як силікагель, оксид алюмінію, природні та штучні силікати тощо, виявляють селективність до полярних молекул, а неполярні – графітована сажа, активоване вугілля тощо – є селективними відносно неполярних молекул. За геометричною структурою адсорбенти можна поділити на **непористі** з питомою поверхнею 0,01-100 м²/г (хлорид натрію, графітована сажа, аеросип) та **пористі** з різними розмірами пор і питомою поверхнею 10-1000 м²/г (ксерогелі, скло, активоване вугілля, цеоліти, тефлон).

Однією з важливих характеристик адсорбентів є **адсорбційна ємність** – кількість активних центрів на їх поверхні. Вона зумовлена способом виготовлення адсорбенту та його подальшої обробки. Адсорбенти стандартизують за **адсорбційною активністю**, на яку впливає вміст в них води. Зокрема, ступінь активності оксиду алюмінію (активність за Брокманом) виражають вмістом води у ньому, %: I - 0; II - 3; III - 6; IV - 10; V - 15. Зростання активності сорбенту (збільшення вмісту в ньому води) зумовлює підвищення його сорбційної здатності до полярних адсорбатів. Неполярні краще адсорбуються на менш активних полярних адсорбентах, в яких вміст води менший або практично нульовий.

Полярні адсорбенти. В адсорбційній хроматографії найчастіше використовують такі полярні адсорбенти, як силікагель та оксид алюмінію. Останнім часом також широко застосовують адсорбенти, модифіковані ковалентно зв'язаними або адсорбованими на їх поверхні органічними аналітичними реагентами.

Силікагель (SiO₂·xH₂O) – це сухий гель силіцієвої кислоти з аморфною структурою, гідрофільний сорбент з розвиненою пористою структурою. Отримують його в результаті конденсації ортосиліцієвої кислоти, яка утворюється внаслідок гідролізу її хлорангідриду або реакції розчинних силікатів із мінеральними кислотами.

На поверхні силікагелю є такі групи:



силанольна



силандіольна



силоксанова

Залежно від ступеня дегідроксилювання поверхні кремнезему співвідношення цих груп може помітно змінюватися. У гранично гідроксильованому кремнеземі на поверхні знаходяться 4,6-4,8 ОН-груп/мм². Наявність цих груп, що мають слабкокислотні властивості, та їх нерівномірне розміщення на поверхні зумовлюють неоднорідність властивостей поверхні адсорбенту.

Кислий гідратований силікагель (рН 3-5) називають також силіцієвою кислотою. Нейтральний силікагель використовують для розділення нейтральних сполук або сполук, які виявляють основні властивості, а для розділення сполук з кислотними властивостями застосовують силіцієву кислоту. Нерухомі фази на основі силікагелю, особливо з модифікованою поверхнею, є найпоширенішими сорбентами у високоефективній рідинній і газовій хроматографії. *Недоліками* силікагелю як сорбенту для хроматографії є: розчинність при рН менше 2 і більше 9; неоднорідність поверхневих силанольних груп, що призводить до викривлення форм піків; здатність швидко адсорбувати воду. *Переваги* силікагелю: можливість отримання зерен із фіксованим і відтворюваним діаметром пор; можливість хімічного модифікування; механічна стійкість до тиску 27,6 МПа; стійкість до широкого спектра органічних розчинників.

Оксид алюмінію, як і силікагель, є полярним адсорбентом. Крім того, він виявляє амфотерні властивості й може бути використаний як нейтральний, лужний або кислий адсорбент. Кислотність оксиду алюмінію визначають у його 10%-вій водній суспензії. рН водної суспензії нейтрального оксиду алюмінію знаходиться в межах 6,5-7,5, лужного – у межах 9,0-10,5, кислого – у межах 3,5-4,5. Лужний оксид алюмінію отримують обробкою Al₂O₃ розчином лугу, кислий – розчином нітратної кислоти з наступним відмиванням дистильованою водою від решток лугу чи кислоти. *Перевагою* оксиду алюмінію порівняно із силікагелем є його стійкість у широкому діапазоні рН, *недоліком* – те, що всі спроби модифікувати оксид алюмінію призводять до утворення нестійких поверхневих сполук.

Кігельгур (целіт, діатомова земля) – це пористий матеріал, природного походження, утворений із скам'янілих діатомових водоростей. Матриця складається з mSiO·nH₂O та домішок оксидів алюмінію, феруму, кальцію, магнію.

Цеоліти (молекулярні сита) – синтетичні пористі адсорбенти, що складаються з атомів Al, Si, O та одно- або двовалентного металу. Оскільки цеоліти містять катіони, вони мають велику спорідненість до молекул, в яких електронна густина сконцентрована на периферії (молекули з π -зв'язками і вільними електронними парами). За своїми адсорбційними властивостями цеоліти значно відрізняються від інших адсорбентів. Завдяки однорідним розмірам пор вони адсорбують тільки ті молекули, розміри яких дають їм змогу проникати в ці пори. Цеоліти дуже гідрофільні. Сорбовані вода і вуглекислий газ змінюють утримувані об'єми, тому перед роботою їх треба видаляти.

Пористе скло. Натрієво-боросилікатне скло піддають термообробці при 500-700 °С, подрібнюють його у зерна, відсіюють фракцію 0,25-0,5 мм і обробляють 3М хлоридною кислотою при 50 °С. Скло відмивають від іонів хлору і висушують при 150-200 °С до сталої маси. За хімічною природою поверхні скло подібне до силікагелю. Його питома поверхня становить 30-100 м²/г.

У хроматографії використовують також інші адсорбенти, такі як оксиди й карбонати кальцію та магнію, тальк, крохмаль, природні адсорбенти – глини, мінерали тощо.

Неполярні адсорбенти. Як зазначалось, до неполярних адсорбентів належать графітована сажа, активоване вугілля та інші, які є неселективними до полярних молекул. Адсорбція на них відбувається за рахунок дисперсійних сил.

Графітовану сажу отримують обробкою звичайних саж при 3000 °С у вакуумі або інертному газі. Це непористі адсорбенти з питомою поверхнею 6-100 м²/г. Графітована сажа буває різних марок, залежно від розміру часточок і відповідно величини питомої поверхні. Плоска поверхня сажі вигідна для розділення просторових ізомерів. Через недостатню механічну стійкість до сажі потрібно додавати модифікатор, наприклад, високотемпературний силікоксановий полімер.

Активоване вугілля – це пористий гідрофобний адсорбент, велика питома поверхня якого (400-1700 м²/г) зумовлює значні сили взаємодії з неполярними молекулами, що обмежує галузь використання немодифікованого вугілля аналізом легких газів. Адсорбент отримують висушуванням вугілля при 180 °С та прожарюванням його при 300 °С.

Тефлон (політетрафторетилен $-(CF_2-CF_2)_n$) – пористий синтетичний кристалічний полімер молекулярною масою 500000–2000000. Перевага тефлону порівняно з іншими органічними полімерами – висока термічна стійкість – до 300 °С. Питома поверхня його – до 10 м²/г.

Полістирол – пористий синтетичний органічний адсорбент з питомою поверхнею до 100 м/г. Фірмові назви адсорбентів на основі стиролу і дивінілбензолу – порапак, хромосорб, полісорб (різняються за пористістю).

Пінополіуретани – це пластичні матеріали, в яких частина твердої фази - поліуретану – заміщена газом у вигляді безлічі маленьких комірок. Ці матеріали добре адсорбують органічні аналітичні реагенти та їх комплексні сполуки з неорганічними й органічними лігандами. До їх складу входять уретанові угруповання та етерні (естерні) атоми кисню. За $pH < 3$ відбувається протонізація етерних атомів кисню, внаслідок чого пінополіуретани набувають властивостей аніонообмінних сорбентів. Найширше пінополіуретани використовують як твердофазові сорбенти, модифіковані органічними або неорганічними реагентами.

Часто використовують модифікація адсорбентів:

- 1) обробка кислотами, лугами чи неорганічними речовинами –приводить до видалення домішок, в основному оксидів металів в силікагелях;
- 2) зв'язування гідроксильних груп хлорсиланами чи іншими речовинами – заміна активних груп поверхні адсорбентів на неактивні, наприклад, гідроксильних на метильні при силанізації силікагеля;
- 3) насичення паром води – дезактивація адсорбентів, як і нанесення нелетких органічних речовин;
- 4) геометрична модифікація – прокалювання при 900-1000 °С. Це змінює структуру пор внаслідок спікання - залишаються тільки великі пори, що сприяє зменшенню розмивання хроматографічних зон і збільшенню швидкості аналізу.

Розглянуті вище адсорбенти застосовуються як в рідинній, так і в газовій хроматографії. Кожен з них дає змогу вирішити певні аналітичні задачі.

4.4. Особливості газорідинної хроматографії

В аналітичній практиці газорідинну хроматографію використовують значно частіше, ніж газоадсорбційну. Це зумовлено надзвичайно широким асортиментом рідких нерухомих фаз з урахуванням не тільки їх полярності, а й також хімічної природи. До того ж ізотерми сорбції при розділенні речовин у системі фаз "рідка-газова" є прямолінійними у ширшому інтервалі концентрацій, ніж у системі фаз "тверда - газова".

Для правильного вибору нерухомих фази в газорідинній хроматографії необхідно керуватися такими правилами:

1. Сили взаємодії компонентів з розчинником, який використовується в якості нерухомих фази, повинні діяти селективно, тобто вибірково. Важливе значення при виборі нерухомих фази мають полярність розчинника, здатність

хімічно взаємодіяти з компонентами суміші чи утворювати водневі зв'язки і деякі інші.

2. Рідка фаза повинна бути малолеткою і не розкладатися при робочій температурі колонки.

3. Мають бути виключені необоротні реакції між речовиною рідкої фази і компонентами суміші, що аналізується, а також твердим носієм і газом-носієм.

Вибір рідкої фази в основному проводять емпірично, користуючись положеннями теорії розчинів та відомим літературними даними про фізико-хімічні властивості розчинника і речовин, що розчиняються. Якщо немає довідникових даних з абсорбційної здатності нерухомої фази, при її виборі користуються загальним принципом "подібне розчиняється у подібному". За цим правилом, для розділення суміші двох речовин необхідно вибрати нерухомих фази, яка схожа за хімічною природою і властивостями до одного з компонентів суміші. Наприклад, при розділенні таких різних за властивостями речовин як спирт і алкан, необхідно як нерухомих фази вибрати або речовину з функціональною групою – ОН, або алкан. В спирті спирт краще розчиняється, і відповідно, виходить останнім з хроматографічної колонки.

Рідкі нерухомих фази поділяють на три групи: *неполярні* (насичені вуглеводні), *слабополярні* (естери, нітрили тощо) і *полярні* (полігліколи, гідроксиламіни та ін.). Знаючи полярність нерухомої рідкої фази й полярність та хімічну природу речовин, які потрібно розділити, можна з певною ймовірністю вибрати найефективнішу рідку фази для хроматографічного аналізу. Здебільшого добре розділення компонентів суміші спостерігається тоді, коли їх полярність близька до полярності нерухомої рідкої фази. Для речовин з близькою полярністю послідовність елюювання, як правило, корелює з їх температурою кипіння. Для розділення близькокиплячих речовин з різною полярністю використовують рідку фази, яка селективно затримує компоненти суміші внаслідок диполь-дипольної взаємодії або утворення водневих зв'язків. Зі збільшенням полярності рідкої нерухомої фази час утримування полярних сполук збільшується.

Рідку нерухомих фази потрібно наносити на твердий носій (адсорбент) рівномірно. Для цього її змішують з летким розчинником, додають твердий носій, ретельно перемішують і нагрівають до температури кипіння розчинника для його випарювання. При цьому рідка нерухома фази, яка має значно вищу температуру кипіння, залишається на твердому адсорбенті.

У капілярних колонках рідка нерухома фази закріплена безпосередньо на внутрішній поверхні капіляра.

Як рідкі нерухомі фази використовують: алкілові ефіри двоосновних органічних кислот (фталевої, себацинової, адипінової), полігліколи, ефіри полігліколів, високомолекулярні вуглеводні (сквалани, апіезони) (робоча температура – 100-160 °С), полікарборанметилсилоксан (речовина з високою робочою температурою – 500 °С).

Рідкі нерухомі фази перед вміщенням у хроматографічну колонку наносять на зерна твердого носія. До *твердих носіїв* ставляться такі *вимоги*:

1) розвинена питома поверхня – до 100 м²/г;
2) значний і по можливості однаковий об'єм пор – оптимальний діаметр від 0,5·10⁻³ до 1,5·10⁻³ мм. При нанесенні рідини на такі носії більша частина рідини попадає в пори і тільки тонка плівка покриває решту поверхні, при цьому досягається висока ефективність розділення;

3) однакові за формою і за розмірами частинки. Для кожного діаметра колонки існує оптимальний розмір зерен твердого носія, необхідно добиватися якнайбільшої однорідності розмірів зерен носія. При звичайно застосовуваних діаметрах колонок (4-8 мм) оптимальний розмір зерен носія від 0,1 до 0,8 мм, оптимальний розмір – 0,15-0,3 мм;

4) хімічна і адсорбційна інертність. Силікатні носії або відщеплюють воду від спиртів, або здійснюють каталітичний вплив і викликають хімічні перетворення компонентів суміші. Ще частіше спостерігається адсорбційна взаємодія, внаслідок чого компонент не тільки розчиняється в плівці нерухомої рідини, але й адсорбується поверхнею твердого носія. Щоб звести до мінімуму небажану активність, присутню більшості твердих носіїв, їх хімічно або фізично модифікують. Хімічна модифікація полягає в обробці твердих носіїв мінеральними кислотами, лугами, органічними похідними силіцію – хлорсиланами, силозанами чи введення в молекулу носія алкільних груп. Фізичне модифікування відбувається шляхом попереднього нанесення на поверхню твердого носія полярних рідин чи полімерів;

5) здатність змочуватися рідкою нерухомою фазою;

6) механічна міцність.

Як *тверді носії* використовують: кізельгури, діатоміти (природні силікати з домішками заліза, кальцію, натрію, магнію), молекулярні сита, синтетичні пористі носії (тефлон, дивінілстирольні полімери).