

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

СУЧАСНИЙ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Хімічні ресурсоефективні технології неорганічних та органічних
речовин, матеріалів та покриттів»
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2023

Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин [Електронний ресурс] : навчальний посібник для магістрів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Ю. М. Феденко, Т. А. Донцова, І. М. Іваненко; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 9,34 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 177 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 02.06.2023 р.)

за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол № 5 від 29.05.2023 р.)

Електронне мережне навчальне видання
**СУЧАСНИЙ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

Укладачі:	<i>Феденко Юрій Миколайович, к.т.н., старший викладач</i> <i>Донцова Тетяна Анатоліївна, д.т.н., професор</i> <i>Іваненко Ірина Миколаївна, к.х.н., доцент</i>
Рецензент:	<i>Воробйова Вікторія Іванівна, к.т.н., доцент</i>
Відповідальний редактор:	<i>Янушевська Олена Іванівна, к.т.н., доцент</i>

Матеріал цього посібника викладено відповідно до Програми освітньої компоненти «Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин», охоплює та розкриває більшу частину лекційного матеріалу. Посібник призначений для використання здобувачами ступеня магістра за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія і буде корисний для підготовки до практичних і лабораторних занять, виконання індивідуальних і самостійних видів робіт, а також підготовки до контрольних робіт та екзамену.

© Ю. М. Феденко, Т. А. Донцова, І. М. Іваненко, 2023

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

Зміст

	Стор.
ВСТУП.....	5
1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО АНАЛІЗУ	6
1.1 Етапи хімічного аналізу речовин	7
1.2 Обробка результатів хімічного аналізу	9
1.3 Інструментальні методи аналізу	11
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 1	13
2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	15
2.1 Класифікація електродів	16
2.2 Потенціометричний аналіз	18
2.2.1 Визначення рН із застосуванням скляного електрода	21
2.2.2 Потенціометричне титрування	22
2.3 Кулонометричний аналіз	26
2.4 Кондуктометрія	31
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 2	36
3 СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	38
3.1 Молекулярно-абсорбційна спектроскопія	38
3.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз	54
3.3 Атомно-емісійний спектральний аналіз.....	58
3.4 Рентгеноспектральний аналіз	73
3.4.1 Збудження рентгенівського спектра	73
3.4.2 Рентгенівська флуоресценція	78
3.4.3 Принципова схема установки для рентгеноструктурного фазового аналізу	81
3.4.4 Підготовка зразка до рентгеноструктурного аналізу	87
3.4.5 Аналітичне застосування рентгеноструктурного фазового аналізу	88
3.4.6 Безкристальний рентгеноструктурний фазовий аналіз	90
3.5 Активаційний аналіз	94
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 3	96
4 ХРОМАТОГРАФІЯ.....	99
4.1 Колонкова хроматографія.....	100
4.2 Планарна хроматографія.....	108
4.3 Кількісні характеристики розділення.....	112
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 4.....	113
5 АНАЛІЗ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	115

5.1 Коротка теорія інфрачервоної спектроскопії	115
5.2 Принципи роботи ІЧ спектрометра	124
5.3 Приймачі ІЧ випромінювання	127
5.4 Техніки вимірювання	128
5.5 Вимірювання пропускання	130
5.6 Вимірювання відбиття	131
5.7 Підготовка проби	132
5.8 Дослідження неорганічних сполук методом ІЧ спектроскопії	136
5.9 Характеристика комплексу за допомогою ІЧ спектроскопії	141
5.10 Дослідження зв'язаної води у мінералах	143
5.11 Дослідження спектральних властивостей нафт та визначення структурно- групового складу	148
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 5	151
6 АНАЛІЗ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ РЕЧОВИН	152
6.1 Основні характеристики високодисперсних і пористих матеріалів	152
6.2 Основи аналізу та обробки адсорбційних даних	157
6.3 Отримання та обробка адсорбційних даних із використанням аналізатора GEMINI	166
6.3.1 Загальна характеристика аналізатора GEMINI	166
6.3.2 Підготовка зразків	168
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 6	174
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	175

ВСТУП

Навчальний посібник «Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин» викладається на першому році підготовки магістрів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, належить до вибірових освітніх компонент, а саме Освітніх компонент вільного вибору студентів.

Навчальний посібник «Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин» займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця спеціалізації «Хімічні ресурсоефективні технології неорганічних та органічних речовин, матеріалів та покриттів». Навчальний матеріал посібника «Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин» базується на знаннях нормативних дисциплін «Прикладна хімія», «Фізика», «Загальна та неорганічна хімія», «Фізична хімія», «Загальна хімічна технологія», «Хімічна технологія неорганічних речовин».

Матеріал даного навчального посібника викладений у відповідності з програмою освітньої компоненти «Сучасний інструментальний аналіз неорганічних речовин», охоплює і розкриває більшу частину лекційного матеріалу. Може використовуватись студентами для підготовки до практичних і лабораторних занять, виконання індивідуальних та самостійних видів робіт, а також підготовки до контрольних робіт та екзамену.

Посібник містить шість розділів. Перший розділ містить основні положення хімічного та інструментального аналізу. Другий розділ містить теоретичні відомості з електрохімічних методів аналізу. Третій розділ містить основні відомості про спектральні методи аналізу. Четвертий розділ містить інформацію про хроматографічні методи аналізу. П'ятий розділ присвячений теоретичним відомостям з інфрачервоної спектроскопії. Шостий розділ містить теоретичні відомості з аналізу пористої структури речовин.

Матеріал навчального посібника сприяє засвоєнню матеріалу з таких напрямів у хімічній технології, як каталіз та технологія каталізаторів, а також дослідження адсорбційних процесів та їх використання у різних областях.

1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Аналіз – процедура отримання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини. Іншими словами, аналіз – система послідовних прийомів і операцій з аналізованою речовиною, в результаті яких стає можливим виявити її атомний, молекулярний або фазовий склад і хімічну структуру. В основі аналізу лежать певні принципи взаємодії між речовинами (хімічні методи), між речовиною та електромагнітним випромінюванням або полем (фізичні та фізико-хімічні методи). У загальному випадку метод аналізу можна представити як ланцюг передачі інформації, джерелом якої є аналізований зразок – проба.

До методу аналізу висуваються такі основні вимоги [1]:

1. Необхідна інформація має бути отримана в якомога коротший термін з якомога меншими витратами часу.
2. Інформація не повинна бути спотвореною, тобто метод аналізу має бути вибіркоvim (або специфічним) відносно компонента, що визначається (аналітичний сигнал, що з'являється, повинен бути характеристичним тільки для компонента, що визначається).
3. Отримана інформація має бути точною, а чутливість визначення – високою, випадкові похибки повинні укладатися в певні межі.

Аналітичний сигнал (АС) – середнє значення результатів вимірювання фізичної величини на заключній стадії аналізу, функціонально пов'язане із вмістом компонента, що визначається.

Чутливість визначення відображає здатність того чи іншого методу виявити різницю між дуже малими кількостями речовини.

За цілеспрямованістю аналітичні роботи поділяються на виробничий аналіз, арбітражний аналіз, аналіз об'єктів довкілля, аналіз у наукових дослідженнях, а відповідно до сфери застосування – на аналіз металів, аналіз силікатів, газовий аналіз, аналіз стічних вод, аналіз під час проведення судово-медичної експертизи тощо.

Виділяють два види виробничого аналізу:

- експрес-аналіз, тобто аналіз під час технологічного процесу (основна вимога – швидкість отримання інформації);
- маркувальний або контрольний аналіз, що здійснюється для встановлення складу або марки продукції (проводиться за методиками, затвердженими ДСТУ).

Аналіз речовини проводиться для встановлення її якісного або кількісного складу. Кількісний аналіз може проводитися тільки тоді, коли відомий якісний склад речовини.

1.1 Етапи хімічного аналізу речовин

Кількісний хімічний аналіз складається, як правило, з низки послідовних стадій [1]:

- відбір усередненої проби;
- підготовка проби, переведення її у форму, зручну для аналізу;
- відділення або маскування компонентів, що заважають;
- переведення компонента, що визначається, в аналітично активну форму;
- вимірювання АС;
- обчислення й оброблення результатів аналізу.

У низці випадків деякі попередні стадії не є обов'язковими, в інших – вони абсолютно необхідні для отримання правильних і відтворюваних результатів аналізу.

Проба – частина аналізованого матеріалу, що репрезентативно відображає його склад або той показник якості, для визначення якого її відібрано.

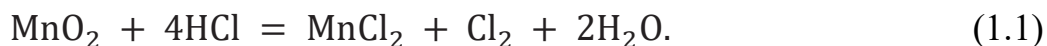
Відбір проби – процес вилучення з великої маси матеріалу його малої фракції таким чином, щоб ця фракція за якістю представляла основну масу матеріалу.

Відбір проби з гомогенних рідин і газів зазвичай не викликає особливих ускладнень. Строго фіксований об'єм рідкої проби відбирають за допомогою піпетки або бюретки. Із твердих гомогенних матеріалів пробу відбирають шляхом зважування певної маси наважки на аналітичних вагах.

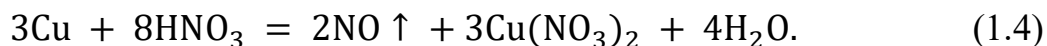
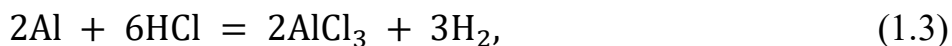
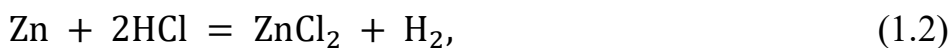
Для відбору проб твердих гетерогенних систем існують спеціальні карти відбору. Розмір проби за цією картою і методика відбору визначаються ступенем неоднорідності матеріалу і розміром частинок, з яких починається неоднорідність, а також допустимою відмінністю складу проби і цілого. У цих випадках маса проби може становити кілька десятків кілограмів і навіть більше. У результаті багатостадійного процесу подрібнення, перемішування та ділення (метод квартування) пробу зменшують до кількох сотень або десятків грамів. На кінцевій стадії проба повинна представляти таку суміш, будь-яка частка якої могла б відображати вміст цілого, тобто всієї маси матеріалу, з якого вона взята [2].

На етапі підготовки проб твердих гетерогенних систем до аналізу їх піддають розкладанню. Під розкладанням розуміють таку обробку малорозчинної речовини, яка призводить до утворення нової, добре розчинної сполуки або до утворення безпосередньо розчину. У багатьох випадках під час розчинення деяких металів, їх гідроксидів, оксидів, фосфатів, карбонатів достатньо обробити пробу кислотою за температури її кипіння (вилуговування).

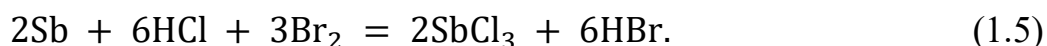
Речовини, здатні відновлюватися, обробляють кислотами при одночасному їх відновленні, наприклад, за рівнянням:



Речовини, здатні окиснюватися, розкладають кислотами при одночасному їх окисненні. Причому метали – сильні відновники – окиснюються іонами гідрогену кислоти, а метали, що окиснюються важче, розчиняються під дією кислот-окисників (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4), наприклад:



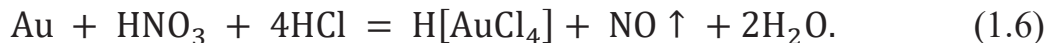
Майже всі метали розчиняються в суміші кислоти з окисником – бромом або пероксидом водню, наприклад:



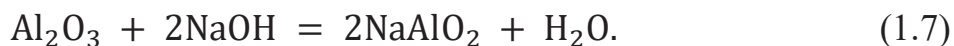
Концентрована сульфатна кислота за високої температури (330 °C) є сильним окисником, руйнує скло, розчиняє феротитан, сплави стануму, стибію.

Хлорна кислота (HClO_4) розчиняє легovanі сталі за температури кипіння її азеотропної суміші (це суміш із однаковим складом рівноважних рідкої та парової фаз) з водою за температури $203\text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Утворення комплексних сполук також сприяє розкладанню, наприклад:



Сплави стибію зі станумом легко розчиняються в нітратній кислоті в присутності плавикової кислоти. Концентрованим лугом можна розчинити деякі метали і неметалічні елементи, наприклад:



Широко використовують лужне сплавлення, яке можна проводити з натрій карбонатом або з сумішшю рівних частин карбонатів натрію і калію, що утворюють евтектичну суміш (це суміш із мінімальною температурою кристалізації).

Так, хроміти або феросплави сплавляють у суміші натрій карбонату з натрій пероксидом при обережному нагріванні. Проводити відділення компонентів, що заважають, перед аналізом необхідно, якщо вони вносять спотворення у величину аналітичного сигналу, що відповідає компоненту, який визначається. З цією метою використовують осадження, комплексоутворення, екстракцію, іонообмінну хроматографію, електрохімічне розділення. Найбільш прийнятний метод встановлюють під час розроблення методики аналізу емпіричним шляхом [2].

1.2 Обробка результатів хімічного аналізу

Вміст компонента, що визначається, в пробі обчислюють за розрахунковими формулами або графіками, що функціонально пов'язують величину одержаного АС із концентрацією, масою або кількістю компонента. Результати аналізу зручно представляти у згорнутій формі у вигляді виразу, що відображав би не тільки вміст компонента, а й ступінь достовірності отриманих результатів.

Для отримання найбільш достовірних результатів аналізу необхідне проведення статистичної обробки експериментальних даних. Статистика дає математичний опис випадкових процесів і виявляє вплив випадкової похибки на результати хімічного аналізу.

Розрізняють два види похибок [3]:

- *систематичні*, наявність і величина яких характеризує правильність виконання аналізу, а отже, й достовірність його результатів;
- *випадкові*, величина яких визначає відтворюваність даного методу.

Систематична похибка – це статистично значуща різниця між істинним (дійсним, опорним) значенням та отриманим результатом аналізу. Математично вона оцінюється через абсолютну та відносну похибки.

Абсолютна похибка (Δ) відображає різницю між вимірним (x_i) і дійсним (a_i) значенням, прийнятим за істинне:

$$\Delta = x_i - a_i. \quad (1.8)$$

Відносна похибка ($\delta, \%$) є відношенням абсолютної похибки до дійсного значення:

$$\delta = \frac{\Delta}{a_i} \cdot 100. \quad (1.9)$$

Систематичні похибки характеризуються повторюваністю і спрямованістю та пов'язані з певними причинами, які постійно діють в одному напрямку, тобто в бік завищення або в бік заниження результатів аналізу. Вони можуть зустрічатися на будь-якому етапі аналізу. В основі їх лежать похибки вимірювальних приладів, похибки відбору і підготовки проб, неправильне приготування стандартних розчинів і стандартних зразків, індивідуальні помилки експериментатора: його незнання, недбалість, упередженість або фізичні недоліки. У виняткових випадках систематичні похибки зумовлені неправильною постановкою завдання. Такі методичні похибки становлять найбільш серйозну групу систематичних похибок, оскільки вони часто залишаються невиявленими [1].

Випадкові похибки є сумарним ефектом дії невизначених факторів. Унаслідок цього може відзначатися деяке розсіювання результатів відносно середнього під час повторних вимірювань.

Якщо результати низки вимірювань подати у вигляді графіка, відклавши на осі абсцис знайдені значення ($x_1, x_2, x_3, \dots$) в порядку зростання їхніх величин, а на осі ординат – їхню частоту, тобто число вимірювань з умовно однаковим результатом,

то за нескінченно великого числа вимірювань вийде крива Гауса (рис. 1.1). Максимум частоти відповідає середньому значенню $x_{\text{ср}}$ усіх результатів вимірювання. Відстань по горизонталі від точок перегину на кривій до середнього значення називається стандартним відхиленням – σ . Ця величина характеризує розсіювання результатів вимірювань, а також відтворюваність методу вимірювання. Чим менше σ , тим вища відтворюваність. Відтворюваність визначає ймовірність того, що результати наступних вимірювань опиняться в деякому заданому інтервалі, у центрі якого знаходиться середнє значення вимірюваної величини. При нормальному розподілі результатів вимірювання близько 30 % мають величину відхилення від $x_{\text{ср}}$, що перевищує σ , близько 5 % – величину відхилення, що перевищує 2σ , і близько 0,3 % – величину відхилення, що перевищує 3σ .

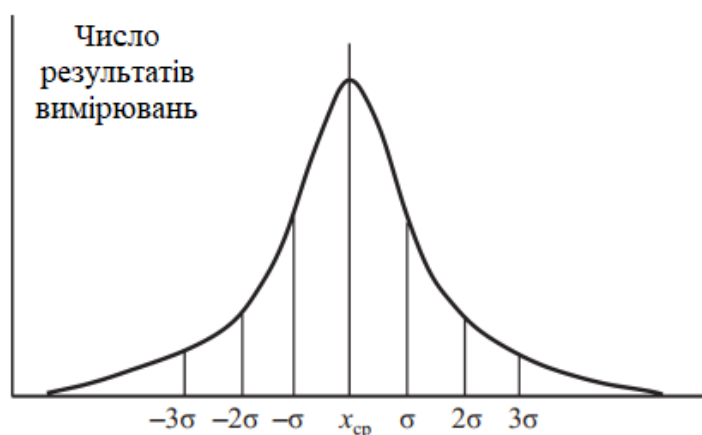


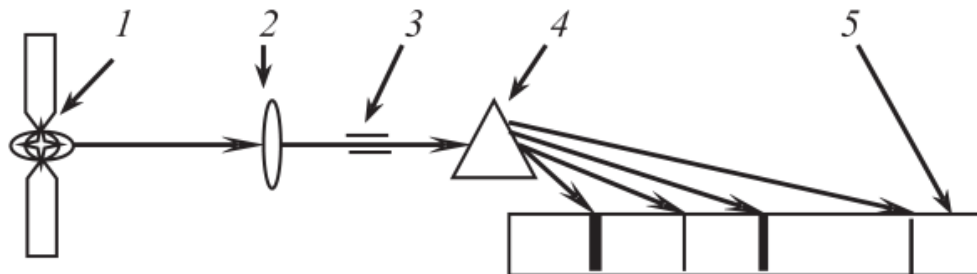
Рис. 1.1. Крива нормального розподілу Гауса [2]

1.3 Інструментальні методи аналізу

Інструментальні методи аналізу (ІМА) засновані на фіксуванні із застосуванням спеціальної апаратури будь-яких фізичних параметрів аналізованих систем, що проявляються під впливом фізичних явищ або хімічних реакцій. Особливість прояву цих властивостей дає змогу визначити якісний склад аналізованої речовини, а інтенсивність їх прояву – встановити кількісний вміст окремих компонентів.

Наприклад, помістивши досліджуваний матеріал у дуговий розряд електричного струму (метод атомно-емісійної спектроскопії – АЕС, рис. 1.2), можна

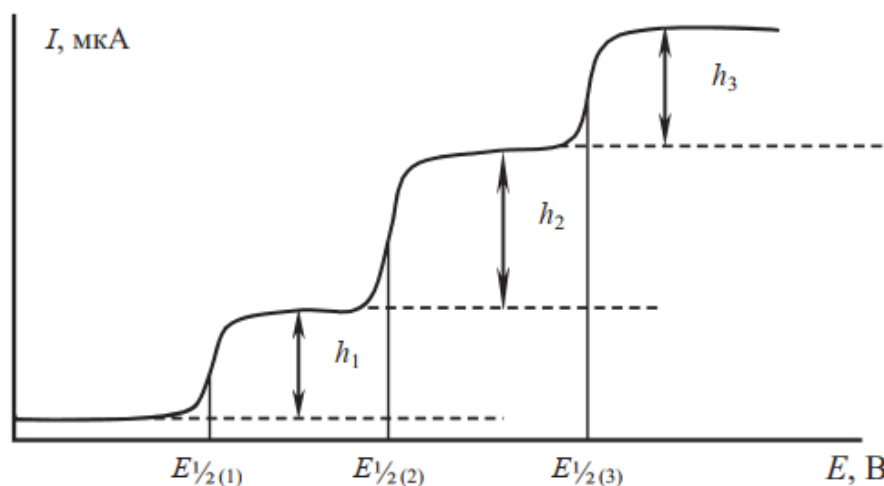
отримати світлове випромінювання, розкладання якого в спектр дасть змогу за положенням спектральних ліній виявити, з яких хімічних елементів складається цей матеріал, а яскравість цих ліній дасть можливість визначити кількісний вміст того чи іншого елемента [3].



1 – пристрій для атомізації проби та збудження атомів (електрична дуга); 2 – оптична система лінз; 3 – вузька щілина; 4 – диспергатор; 5 – спектр

Рис. 1.2. Схематичне зображення отримання спектральних ліній від проби методом АЕС

Також, знявши вольт-амперні характеристики розчину електроліту (рис. 1.3), за формою і положенням «сходинок» на кривій можна визначити якісний склад розчину, а за порівняльною висотою «сходинок» – вміст його компонентів.



$E_{1/2(i)}$ – потенціал напівхвилі для i -го компонента; h_i – висота «сходинок» для i -го компонента

Рис. 1.3. Вольт-амперна залежність, зареєстрована при аналізі багатокомпонентного розчину [2]

Це дає змогу, провівши незначну кількість вимірювань, отримати повну інформацію щодо складу розчину, враховуючи як якісний склад його компонентів, так і кількісні їх характеристики (наприклад, масу, об'єм тощо). Одержані дані можуть бути корисними в умовах дослідницьких лабораторій як навчального призначення, так і тих, що входять до складу підприємств, до завдань яких входить, наприклад, виробництво хімічних реактивів на основі розчинів.

Завдяки різноманітності фізичних властивостей, що мають певний функціональний зв'язок із кількісним вмістом аналізованих речовин, існують методи фізичного і фізико-хімічного аналізу. Їх можна поділити на такі групи [3]:

1. *Електрохімічні методи аналізу* (потенціометрія, вольтамперометрія, кулонометрія, кондуктометрія, електрогравіметрія, осцилометрія, діелектрометрія, електросорбційний аналіз).
2. Методи, засновані на *поглинанні або випромінюванні електромагнітних хвиль речовиною* (атомно-емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія, молекулярно-абсорбційна спектроскопія в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра, рентгенівська і фотоелектронна спектроскопія, спектроскопія оже-електронів, мас-спектроскопія, ЯМР, ЕПР, мікрохвильова спектроскопія).
3. *Ядерно-фізичні методи* (мессбауерівська спектроскопія, активаційний аналіз).
4. *Хроматографічні методи* (наприклад, іонообмінна та газорідинна хроматографії).
5. *Інші методи* (кінетичні, термогравіметричні, термометричні тощо).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Дайте визначення терміну «аналіз». Які принципи покладено в основу будь-якого аналізу?
2. Перелічіть основні вимоги до методів аналізу та дайте визначення цим вимогам.
3. Дайте визначення та порівняльну характеристику поняттям «аналітичний

сигнал» та «чутливість».

4. Які види виробничого контролю ви знаєте? В чому полягає відмінність між ними?
5. Перелічіть основні етапи кількісного хімічного аналізу. Дайте визначення термінам «проба» та «відбір проби».
6. У чому полягають відмінності у відборі проб із середовищ різного агрегатного стану?
7. Наведіть приклади підготовки проб до аналізу методами розкладання. Яке значення має утворення комплексних сполук для процесів розкладання речовин?
8. Які два види похибок ви знаєте? В чому полягає принципова відмінність між ними?
9. Які причини виникнення систематичних похибок? Від чого вони залежать?
10. Що таке «випадкова похибка»? Які причини виникнення випадкових похибок?
11. Дайте визначення та охарактеризуйте криву нормального розподілу Гауса. Яку інформацію при обробці результатів аналізу вона може надати?
12. В чому полягає суть інструментальних методів аналізу?
13. Яку інформацію про досліджуваний матеріал можна отримати шляхом його аналізу методом атомно-емісійної спектроскопії?
14. Які основні види інструментальних методів аналізу ви знаєте?

2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу (ЕМА) засновані на вимірюванні вольт-амперних та інших електричних характеристик аналізованих розчинів під час перебігу певних процесів на електродах і між електродами.

До методів, що базуються на специфічних електродних процесах (наявність електрохімічних реакцій на електродах), належать потенціометрія, вольтамперометрія, амперометричне титрування, кулонометрія, електрогравіметрія.

До методів, не пов'язаних із перебігом електрохімічних реакцій на електродах, належать кондуктометрія, осцилометрія і діелектрометрія.

Зі зміною структури і властивостей подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі «електрод / розчин» пов'язаний електросорбційний аналіз.

Під електрохімічною реакцією розуміють гетерогенну реакцію на електроді, за якої іони або електрони переходять через межу розділу фаз, зумовлюючи протікання електричного струму [4].

Електрод – гетерогенна система, що складається з двох фаз, які контактують між собою і володіють різною формою провідності – електронною (метал) та іонною (розчин).

Під час зіткнення двох електропровідних фаз, наприклад, металевої пластинки і розчину, між ними виникає електрична різниця потенціалів, яка називається напругою Гальвані або гальвані-потенціалом. Це явище пов'язане з ПЕШ, що виникає внаслідок міжфазного переходу носіїв заряду (іонів, електронів) або адсорбції дипольних молекул із розчину на поверхні електрода і виходу електронного газу металу за межі ґратки позитивних іонів. Величина гальвані-потенціалу безпосередньо не може бути виміряна. Але якщо в цей же розчин занурити будь-який інший електрод, на якому також встановлюється електрохімічна рівновага, то можна виміряти різницю гальвані-потенціалів цих двох електродів. Різниця потенціалів на кінцях рівноважного електрохімічного ланцюга називається його електрорушійною силою (ЕРС, В).

Електрохімічний ланцюг є рівноважним за умови, що електрохімічна рівновага



спостерігається на всіх фазових межах, а різниця потенціалів на кінцях ланцюга скомпенсована напругою від зовнішнього джерела струму. Якщо як другий електрод обрати стандартний водневий електрод (СВЕ), гальвані-потенціал якого умовно прийнято рівним нулю, то ЕРС такого електрохімічного ланцюга буде дорівнювати електродному потенціалу першого електрода.

Характеристикою електрода є його електродний потенціал, величина якого визначається природою та активністю (a_i) потенціал-визначальних іонів, що перебувають у розчині, відповідно до рівняння Нернста [4]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum (v_i \ln a_i), \quad (2.1)$$

де v_i – стехіометричні коефіцієнти компонентів електродної реакції, взяті зі знаком «-» для вихідних компонентів і зі знаком «+» для продуктів електродної реакції за умови запису реакції у формі відновлення; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура, К; n – число електронів, що беруть участь у реакції; F – постійна Фарадея, Кл/моль; E^0 – стандартний електродний потенціал, В, тобто потенціал за активності потенціал-визначальних іонів, рівних одиниці.

При підстановці сталих величин і заміні натурального логарифма на десятковий для 25 °С рівняння Нернста набуває вигляду [4]:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \sum (v_i \lg a_i). \quad (2.2)$$

2.1 Класифікація електродів

За хімічною природою речовин, що беруть участь в електродному процесі, електроди поділяють на електроди першого, другого роду та окисно-відновні електроди [4].

Електродом першого роду називають систему, що складається з металу, зануреного в розчин солі цього металу. Відновленою формою тут є метал, а окисненою – іони цього металу. Для рівноваги:



схему електрода записують як $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. Активність твердої фази не враховують, а рівняння електродного потенціалу має вигляд:



$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0,059}{2} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (2.4)$$

Електроди першого роду оборотні за катіоном.

Електродом другого роду називають систему, в якій метал, покритий шаром його важкорозчинної солі (або оксиду), занурений у розчин, що містить аніони цієї солі (або іони OH^- для оксиду). Відновлена форма тут представлена металом і аніоном, а окиснена – важкорозчинною сіллю цього металу. Так, для хлорид-срібного електрода (ХСЕ, рис. 2.1) існує рівновага [5]:

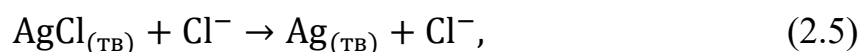
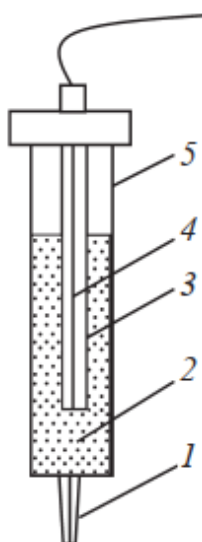


схема електрода записується як $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$.



- 1 – капіляр, заповнений азбестовим волокном; 2 – насичений розчин KCl;
 3 – трубка з пастою AgCl і насиченим розчином KCl; 4 – срібний дріт;
 5 – скляний корпус

Рис. 2.1. Схема конструкції хлорид-срібного електрода

Оскільки Ag і AgCl присутні у твердих фазах, їхні активності приймаються рівними одиниці, і рівняння електродного потенціалу має вигляд:

$$E = E_{\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}, \text{Cl}^-}}^0 - 0,059 \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.6)$$

Електроди другого роду оборотні за аніоном.

Окисно-відновні електроди (ОВЕ) – системи, в яких поверхня електрода,



зануреного в розчин, слугує лише обмінною базою для передачі електронів між окисненою і відновленою формами розчиненої речовини. Сам електрод не бере безпосередньої участі в електродному процесі. ОВЕ чутливі до наявності в розчині будь-якої О-В (редокс-) системи. Вони виготовляються з інертних матеріалів: платини, аурому, іридію, паладію, графіту, скловуглецю. Типова система ОВЕ: у розчині присутні окиснена і відновлена форми речовини, наприклад [5]:



з гладкою платиною як бази для перенесення електронів. Схема електрода записується як $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$. Рівняння електродного потенціалу має вигляд:

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (2.8)$$

За функціональним призначенням електроди поділяють на *індикаторні* (робочі), *електроди порівняння* та *допоміжні*.

Робочий електрод (РЕ) – це електрод, потенціал якого прямо або опосередковано пов'язаний з активністю іонів аналізованого компонента розчину. За допомогою цього електрода проводять електрохімічні вимірювання та отримують необхідну аналітичну інформацію.

Електрод порівняння (ЕП) має постійний, досить стабільний потенціал. Це електрод, відносно якого вимірюють потенціал РЕ. Як електрод порівняння в більшості випадків використовують електроди другого роду – ХСЕ, каломельний, ртутно-сульфатний. Еталоном електрода порівняння з нульовим потенціалом слугує стандартний водневий електрод.

Допоміжний електрод у трьохелектродній комірці виконує роль джерела або стоку електронів, забезпечуючи можливість протікання електричного струму через комірку під час нерівноважних вимірювань [4].

2.2 Потенціометричний аналіз

Потенціометрія об'єднує методи визначення концентрації (активності) іонів у розчині і засновані на вимірюванні різниці потенціалів між електродами, зануреними в аналізований розчин.



Розрізняють пряму потенціометрію та потенціометричне титрування. При *прямій потенціометрії* порівнюють потенціали індикаторного електрода в аналізованому та стандартному розчинах, виміряні відносно одного й того самого електрода порівняння, потенціал якого в процесі вимірювань залишається незмінним. За величиною потенціалу індикаторного електрода обчислюють активність (концентрацію) аналізованих іонів [5].

Потенціометричне титрування належить до методів індикації завершення аналітичної реакції в розчині, яке супроводжується різкою зміною величини ЕРС електрохімічної комірки з досліджуванним розчином. За кількістю реагенту, витраченого на реакцію, розраховують вміст аналізованого компонента в розчині.

У прямій потенціометрії використовують металеві (електроди першого роду) та іон-селективні (мембранні) електроди, потенціали яких відтворювано і передбачувано відображають активність лише іонів, що визначаються, і не реагують на інші іони, присутні в розчині. До металевих електродів, що задовольняють цим вимогам, належать електроди з Ag, Cu, Hg, Pb, Cd. Водночас електроди з Fe, Ni, Co, W, Cr не дають відтворюваних результатів через структурні деформації та утворення оксидних шарів на їх поверхні.

Іон-селективні електроди (ІСЕ) поділяються на скляні електроди, електроди з рідкими, твердими (або осадовими) і газочутливими мембранами. ІСЕ функціонують завдяки переносу іонів через напівпроникну мембрану, тобто вони мають іонну провідність. Конструктивно ІСЕ складається з іон-селективної мембрани, внутрішнього розчину і внутрішнього електрода порівняння, зазвичай ХСЕ. Під час занурення мембранного електрода в аналізований розчин і замиканні електричного ланцюга в комірці через зовнішній ІСЕ перенесення заряду у внутрішній розчин здійснюється іонами досліджуваного розчину, що селективно проникають через мембрану [5].

Отже, селективність мембранного електрода до даного виду іонів визначається не процесом перенесення електронів на внутрішньому електроді порівняння, а механізмом перенесення іонів через мембрану. І в цьому сенсі важливо, щоб



концентрація іонів – переносників заряду через мембрану і концентрація аналізованих іонів були пов’язані між собою певною рівновагою.

Серед мембранних електродів найуживанішим є скляний електрод (СЕ) з водневою функцією, що широко використовується для вимірювання рН розчинів.

Під час вимірювання різниці потенціалів у прямій потенціометрії необхідно підтримувати хімічну рівновагу в електрохімічній комірці. Це означає, що під час вимірювань через комірку не повинен протікати струм або його значення має бути настільки низьким, щоб не змінювати хімічної рівноваги під час проведення вимірювань. Для виконання цієї умови в потенціометрії використовуються потенціометри з високим входним опором – порядку 10^9 – 10^{15} Ом.

Загальний струм, що протікає в мережі, залежить від внутрішнього (R_j) та зовнішнього (R_a) опорів згідно рівняння [4]:

$$I = \frac{E_{PC}}{R_j + R_a}. \quad (2.9)$$

E_{PC} електрохімічної комірки дорівнює:

$$E_{PC} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}. \quad (2.10)$$

На рисунку 2.2 представлено зовнішній вигляд рН-метрів для здійснення потенціометричного титрування.

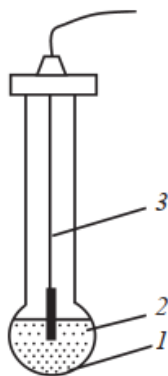


Рис. 2.2. вигляд рН-метрів для здійснення потенціометричного титрування:

a – настільного; *б* –ручного

2.2.1 Визначення рН із застосуванням скляного електрода

Для визначення активності іонів водню можна використовувати різні електродні системи, чутливі до зміни рН. Насамперед, це скляний електрод (СЕ) (рис. 2.3, 2.4), хінгідронний і стибієво-оксидний електроди [5].



1 – тонкостінна мембрана з Na-скла; 2 – розчин HCl (0,1 моль/дм³);

3 – срібний дріт, покритий аргентум хлоридом

Рис. 2.3. Схема конструкції скляного електрода (СЕ)



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд скляного електрода

СЕ майже повністю витіснив усі інші датчики для вимірювання рН водних і деяких неводних систем. При зануренні в розчин у поверхневих гідратованих шарах



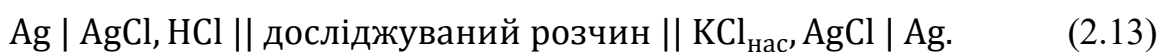
мембрани СЕ відбувається обмін між іонами натрію, слабо пов'язаними із силікатним каркасом, та іонами водню, що перебувають у розчині:



Електрод набуває водневої функції:

$$E_{\text{СЕ}} = G + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (2.12)$$

де величина G включає потенціали внутрішнього електрода порівняння (ЕП) і рідинної сполуки на внутрішній міжфазній межі. При визначенні рН вимірюється потенціал комірки, що включає СЕ як індикаторний електрод і зовнішній електрод порівняння, наприклад, ХСЕ. Схема електрохімічного ланцюга:



ЕРС даного електрохімічного ланцюга:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{ХСЕ}} - E_{\text{СЕ}} = E_{\text{ХСЕ}} - G + 0,059 \text{ рН}, \quad (2.14)$$

звідки можливо виразити і розрахувати рН.

Шкала приладу градується в мілівольтах (мВ) і одиницях рН. Налаштування приладу проводять за стандартними буферними розчинами з відомим рН [5].

2.2.2 Потенціометричне титрування

Титрування з потенціометричною індикацією точки еквівалентності (ТЕ) може застосовуватись для всіх типів хімічних реакцій у розчині. Для успішного проведення титрування необхідно, щоб хімічна реакція перебігала стехіометрично, а електродна система різко реагувала на момент завершення реакції титрування.

Під час потенціометричного титрування можна контролювати весь перебіг титрування, фіксуючи показання потенціалу комірки після додавання чергової порції титранту. Титрування можна проводити з одним або двома робочими електродами (РЕ) без проходження струму через комірку або при невисокому значенні контрольованого струму.

При титруванні без струму з одним РЕ кінцеву точку титрування визначають за інтегральною (рис. 2.5, крива 1), диференціальною (рис. 2.5, крива 2) або двічі диференціальною (рис. 2.5, крива 3) кривими титрування [6].



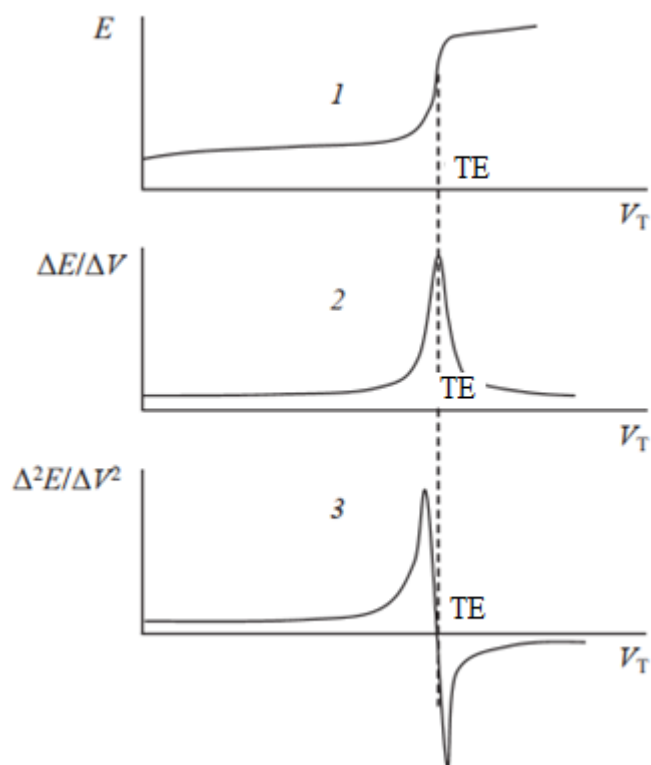


Рис. 2.5. Визначення ТЕ за інтегральною кривою (1) потенціометричного титрування, за її першою (2) і другою (3) похідною

Іноді застосовують метод титрування до заданого потенціалу. Якщо застосувати варіант із двома неполяризованими РЕ (без накладання зовнішнього струму), то ці електроди мають відрізнятися за природою або станом поверхні. Наприклад, використовують такі пари електродів: Pt– W, Pt– C, Pt– Al. На електродах із різних матеріалів або з різним станом поверхні змішаний потенціал, що виникає поблизу ТЕ, набуватиме різних значень, і з'явиться можливість вимірювання різниці потенціалів між цими двома електродами. Таке явище спостерігають, наприклад, під час титрування іонів феруму калій дихроматом з використанням платинового та паладієвого електродів (рис. 2.6) [6].

При поляризації одного або обох електродів невеликим постійним струмом можливості потенціометричного титрування значно розширюються, оскільки можна титрувати необоротні системи.



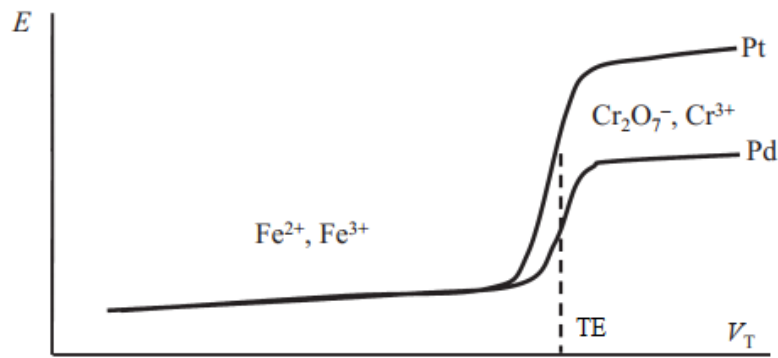


Рис. 2.6. Титрування феруму (II) калій дихроматом з платиновим і паладієвим електродами

Оборотність електрохімічної реакції ґрунтується на критерії оборотності перенесення електронів. Оборотним називається процес, за якого відсутня помітна перенапряга під час перенесення заряду, тобто перебіг електрохімічної реакції при пропусканні струму не викликає зсуву рівноважного значення електродного потенціалу. Щільність струму при цьому має бути досить невисокою, щоб не враховувати концентраційну поляризацію [5].

При пропусканні крізь комірку невеликого струму різниця потенціалів анодного і катодного процесів ($E_a - E_k$) в оборотній системі (рис. 2.7, крива 1) невелика ($<0,2$ В), а в необоротній (рис. 2.7, крива 2) – значно більша ($>2,0$ В).

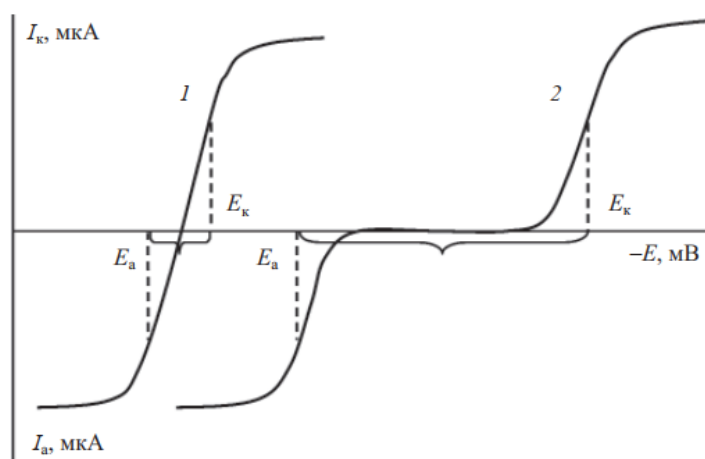
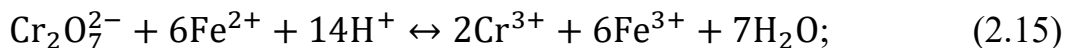


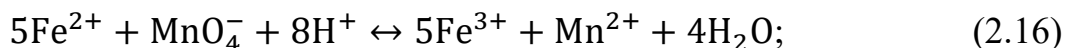
Рис. 2.7. Вольт-амперні криві для оборотної (1) і необоротної (2) електрохімічної системи

При титруванні під струмом можливі кілька варіантів, від вибору яких залежить вигляд кривої титрування:

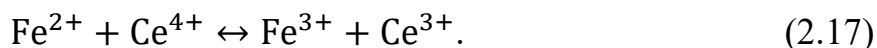
- 1-й – необоротна система титрується оборотною (рис. 2.8, крива 1), наприклад, титрування калій дихромату розчином Fe^{2+} :



- 2-й – оборотна система титрується необоротною (рис. 2.8, крива 2), наприклад, титрування Fe^{2+} калій перманганатом:



- 3-й – оборотна система титрується оборотною (рис. 2.8, крива 3), наприклад, титрування Fe^{2+} розчином, що містить іони Ce^{4+} :



У всіх випадках титрування важливо зауважити, що до і після ТЕ електроди реагують на різні електрохімічні системи. Обчислення результатів титрування проводять за відомими формулами залежно від способу титрування – прямого, зворотного або за заміщенням [6].

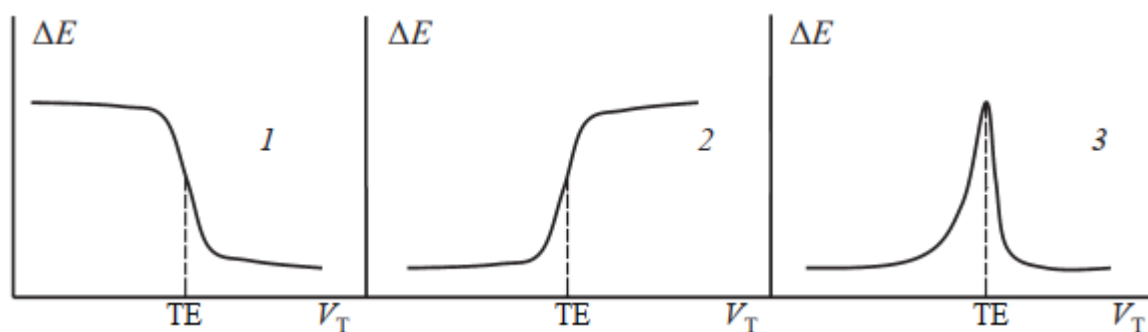


Рис. 2.8. Види кривих потенціометричного титрування

Потенціометричний метод широко застосовується в кількісному аналізі, для визначення констант дисоціації кислот і основ, добутку розчинності малорозчинних сполук, констант стійкості комплексних сполук, стандартних і реальних потенціалів.

На рисунку 2.9 представлено зовнішній вигляд сучасного автоматичного титратора, обладнаного рН-метром, набором комірок, автоматичним дозатором



титранта та персональним комп'ютером для зчитування показань рН-метра та побудови кривих титрування [6].



Рис. 2.9. Зовнішній вигляд сучасного титратора з автоматизованою системою управління та зчитування показань

2.3 Кулонометричний аналіз

Методи кулонометрії засновані на вимірюванні кількості електрики, витраченої на окиснення або відновлення на електроді аналізованої речовини (АР) або на генерацію на електроді АР або на генерацію іншого компонента розчину, що реагує з АР у стехіометричному співвідношенні. У першому випадку – це *методи прямої кулонометрії*, у другому – *методи кулонометричного титрування*. В обох випадках виконання аналізу може проводитися у потенціостатичному режимі, тобто в режимі підтримки постійного потенціалу РЕ, або в гальваностатичному режимі, коли контролюється сила струму електролізу. Зв'язок між масою (m , г) електрохімічно перетвореної на електроді речовини і кількістю електрики (Q , Кл), витраченої на це перетворення, встановлюється об'єднаним законом Фарадея [4]:

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (2.18)$$

де M – атомна або молекулярна маса АР, г/моль; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції на електроді; F – константа Фарадея.

Незалежно від техніки виконання аналізу, основною проблемою в кулонометрії є створення умов електролізу, що забезпечують 100 %-вий вихід за струмом. *Вихід за струмом* (η , %) визначають як відношення маси виділеної на електроді речовини до теоретично розрахованої її кількості згідно закону Фарадея:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}} nF \cdot 100}{QM}. \quad (2.19)$$

За потенціостатичного режиму на електроді забезпечується протікання певної реакції, але сила струму зменшується в часі за експоненціальним законом:

$$I = I_0 e^{-k\tau}, \quad (2.20)$$

що призводить до зростання тривалості електролізу.

У методі прямої кулонометрії тривалість електролізу обмежують моментом, коли сила струму (I) стане меншою за початкову (I_0) приблизно в 10^3 разів.

За кулонометричного титрування в розчин додають деякий надлишок реагенту, з якого генерується титрант.

В умовах підтримання постійного потенціалу кількість електрики визначається з виразу:

$$Q = \int_{\tau=0}^{\tau} I d\tau. \quad (2.21)$$

Гальваностатичний режим найчастіше використовується у методах кулонометричного титрування, забезпечуючи простоту визначення кількості електрики, витраченої на генерацію титранту [4]:

$$Q = I \tau. \quad (2.22)$$

За чіткого фіксування ТЕ (візуальному, потенціостатичному, амперометричному або фотометричному) досягається висока точність визначення дуже низьких концентрацій (10^{-6} – 10^{-9} моль/дм³). Для уникнення зміщення потенціалу і тим самим запобігання перебігу побічних реакцій, реагент, з якого генерується титрант, береться у великому надлишку, що в кілька разів перевищує концентрацію АР. За невеликого надлишку реагенту граничний струм стає меншим,

ніж заданий, що призводить до зсуву потенціалу (рис. 2.10, а). У другому випадку (рис. 2.10, б) граничний струм зберігається вище заданого, потенціал електрода залишається стабільним.

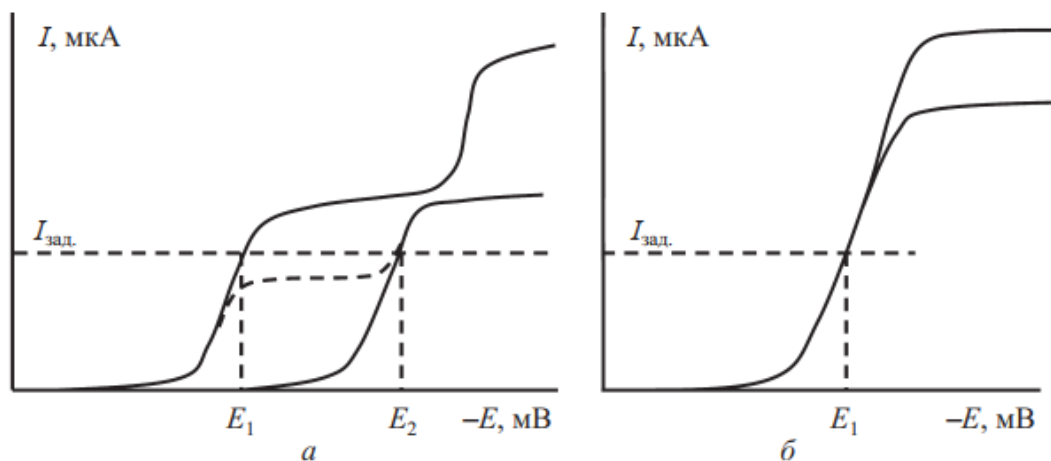


Рис. 2.10. Вольт-амперні характеристики реагенту, з якого генерується титрант, взятий у нестачі (а) і надлишку (б)

Маса відтитрованої АР (г):

$$m_x = \nu M_{\frac{1}{z}x}, \quad (2.23)$$

де $\nu = \frac{Q}{F}$ – електрохімічний еквівалент, моль; $M_{\frac{1}{z}x}$ – молярна маса еквівалента АР, г/моль [5].

Гальваностатичний режим за прямої потенціометрії використовується, зокрема, для визначення складу поверхневих шарів (метод хроно-потенціометрії). За обраної сили струму поверхневий шар діоксиду металу відновлюється за час τ_1 за потенціалу E_1 до оксиду (рис. 2.11, а, б). Коли більша частина діоксиду відновлюється, відбудеться зсув потенціалу до E_2 і починається відновлення оксиду металу до металу. При досягненні часу τ_2 на поверхні металу починається процес виділення водню.

Принципова схема установки для кулонометричного титрування представлена на рисунку 2.12. Для уникнення зворотного процесу окиснення або відновлення компонента, що генерується, на допоміжному електроді, катодний та анодний простори розділяють поруватою діафрагмою.

На рисунку 2.13 наведено зовнішній вигляд автоматизованої установки для проведення кулонометричного титрування марки МАТі 4.

Як видно з рисунку 2.13, установка МАТі 4 складається з наступних основних елементів: титратор з набором електродів, автоматичною системою зміни проб розчинів та дозуючого пристрою марки 800 Dosino і бюретки; персональний комп'ютер (для задання програми вимірювань та зняття кулонометричних кривих). До переваг приладів такої конструкції належать, зокрема: повна автоматизація вимірювань, захист від вологи для надійності результатів та автоматична зміна реактиву (що забезпечує максимальну надійність та відтворюваність результатів) [4].

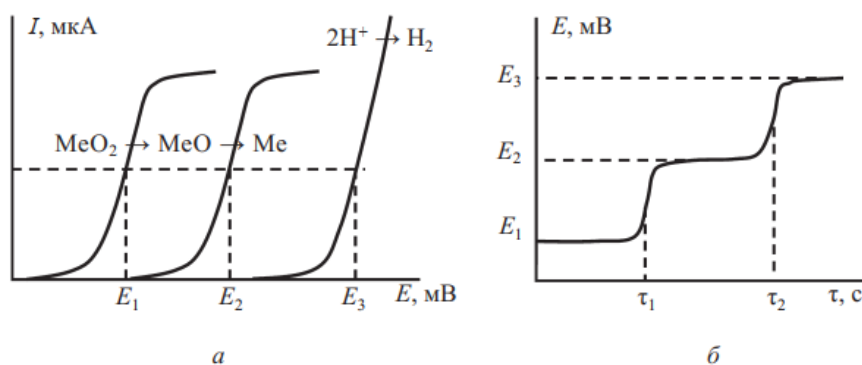
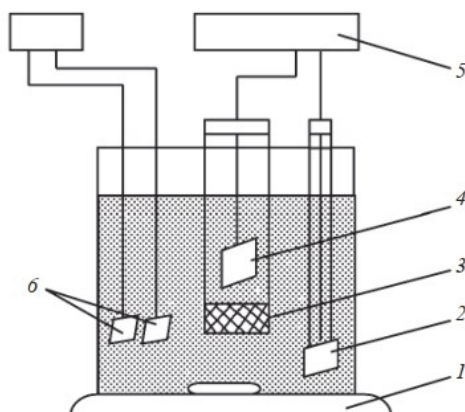


Рис. 2.11. Аналіз поверхневих шарів у гальваностатичному режимі при використанні методу прямої кулонометрії



1 – магнітна мішалка; 2 – робочий генераторний електрод; 3 – порувата діафрагма; 4 – допоміжний електрод; 5 – потенціостат;
6 – електроди індикаторного ланцюга

Рис. 2.12. Принципова схема установки для кулонометричного титрування



Рис. 2.13. Зовнішній вигляд автоматизованої установки для проведення кулонометричного титрування марки МАТі 4

Слід зазначити, що установки типу МАТі 4 використовуються, переважно, в промисловості через їх високу вартість. В умовах навчальних лабораторій застосовуються, головним чином, більш прості за конструкцією прилади (рис. 2.14), які дозволяють отримувати прийнятні результати вимірювань без застосування складних систем автоматизації, що дозволяє суттєво знизити їх вартість [5].



Рис. 2.14. Зовнішній вигляд кулонометра марки «Експерт-006»

2.4 Кондуктометрія

Цей метод належить до групи методів, заснованих на вимірюванні електропровідності розчинів електролітів (від англ. conductivity – електропровідність).

Електропровідність – здатність електролітів проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Носіями струму в розчинах електролітів є позитивно й негативно заряджені іони (катіони й аніони), що утворюються в розчині внаслідок електролітичної дисоціації молекул.

Іонна електропровідність, на відміну від електронної, характерної для металів, супроводжується перенесенням речовини до електродів з утворенням поблизу них нових хімічних сполук. Загальна провідність розчину складається з провідності катіонів та аніонів, які під дією зовнішнього електричного поля рухаються в протилежних напрямках. Частка загальної кількості електрики Q (або струму I), яку переносять окремі іони, називається числами перенесення (t_i), сума яких для всіх видів іонів, що беруть участь у перенесенні, дорівнює одиниці [5]:

$$\Sigma t_+ + \Sigma t_- = 1. \quad (2.24)$$

Кількісно *електропровідність* W , $1/\text{Ом} = \text{См}$ (сіменс), дорівнює величині, зворотній опору R , Ом:

$$W = 1/R. \quad (2.25)$$

Вона залежить від концентрації електроліту, заряду і рухливості іонів. При проходженні струму опір розчину R прямо пропорційний відстані між електродами l (см) та обернено пропорційний площі поперечного перерізу розчину S (см²), що знаходиться між електродами:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (2.26)$$

Коефіцієнт пропорційності ρ (см/См), що дорівнює опору розчину при $l = 1$ см і $S = 1$ см², називається питомим опором. Величина, зворотна ρ , – це питома електропровідність χ , См/см:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (2.27)$$



Провідність характеризують також *еквівалентною електропровідністю* λ , $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$, – провідністю розчину, який містить 1 моль-еквівалентів речовини і знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими становить 1 см. Величина λ пов’язана з питомою електропровідністю χ співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{C_{1/z}}, \quad (2.28)$$

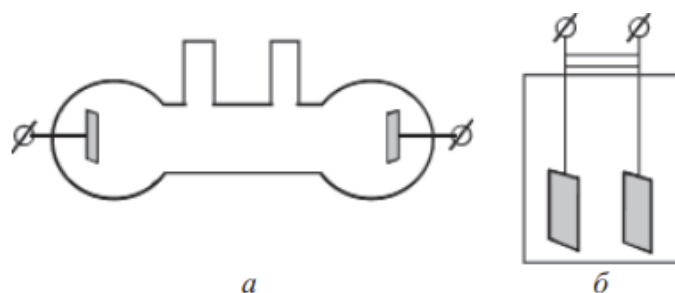
де $C_{1/z}$ – молярна концентрація еквівалента речовини, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Еквівалентна електропровідність залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, структури розчину, а також від концентрації, температури та тиску.

Існує кілька класифікацій методів кондуктометрії:

- пряма й непряма (кондуктометричне титрування – КдМТ);
- з постійним та змінним струмом. Кондуктометрія зі змінним струмом (для виключення явищ електролізу) може бути низькочастотною (частота струму $<10^5$ Гц) або високочастотною (частота струму $>10^5$ Гц);
- контактна і безконтактна (залежно від наявності або відсутності контакту між електролітом і вхідними колами вимірювального приладу).

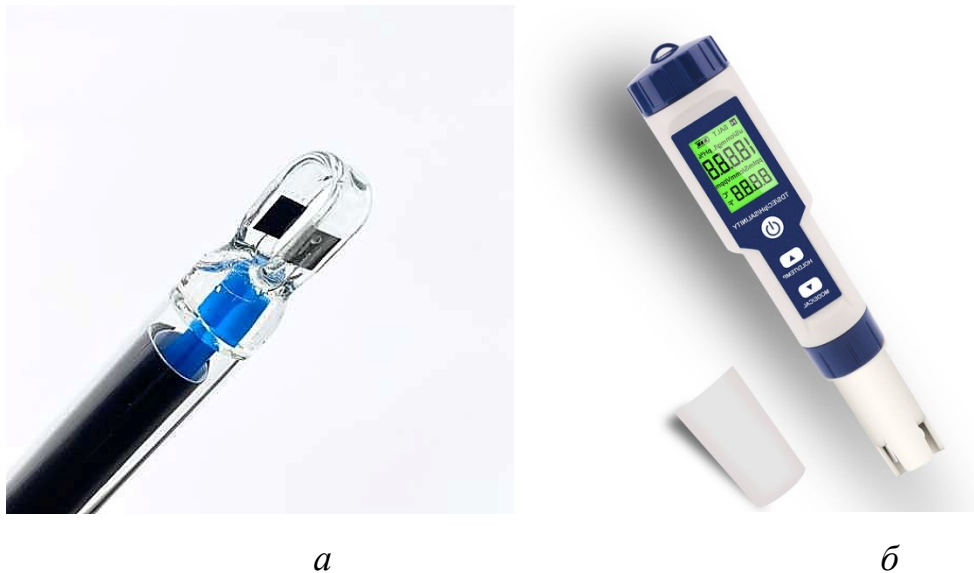
Найпоширенішими є контактний низькочастотний і безконтактний високочастотний методи кондуктометрії. Контактні методи вимірювання проводять за допомогою контактних комірок (рис. 2.15) з жорстко закріпленими (рис. 2.15, а) або зануреними (рис. 2.15, б) електродами. При цьому використовують електроди з Pt, Ti, нержавіючої сталі тощо [6].



а – з жорстко закріпленими електродами; б – із зануреними електродами

Рис. 2.15. Контактні кондуктометричні комірки

На рисунку 2.16 представлено зовнішній вигляд електрода для проведення кондуктометричних вимірювань (рис. 2.16, а) та ручного портативного кондуктометра (рис. 2.16, б).



а – кондуктометричний електрод; б – ручний портативний кондуктометр

Рис. 2.16. Зовнішній вигляд пристроїв для проведення кондуктометричних вимірювань

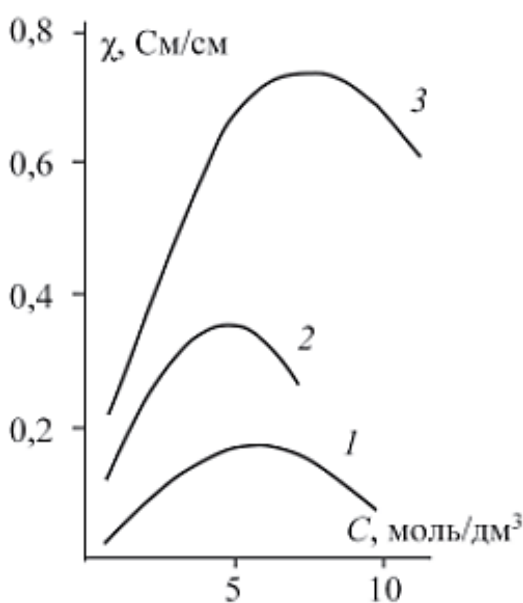
Для вимірювання електропровідності розчинів з високою концентрацією електроліту (10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³) застосовують платиновані електроди з розвиненою поверхнею [6].

Кондуктометричні комірки характеризуються так званою константою комірки ($K_{\text{ком}}$), що залежить від площі електродів, відстані між ними, форми посудини та об'єму розчину, що проводить струм. Її визначають експериментально за розчинами з відомою питомою електропровідністю, наприклад, для розчину KCl концентрації 1 моль/дм³ за 18 °С $\chi = 0,09827$ См/см. Вимірявши $\chi_{\text{експ}}$, розраховують істинне значення $\chi_{\text{іст}}$ за формулою:

$$\chi_{\text{іст}} = \chi_{\text{експ}} \cdot K_{\text{ком}}. \quad (2.29)$$

Методом прямої кондуктометрії безпосередньо визначають концентрацію розчину електроліту за питомою електропровідністю χ . Метод застосовується для

аналізу розбавлених розчинів, для яких завжди спостерігається лінійна залежність між C і χ . У випадку концентрованих розчинів лінійність порушується (рис. 2.17): спершу електропровідність зростає за рахунок збільшення числа іонів, а потім знижується через зростання сил міжіонної взаємодії, збільшення в'язкості розчину і зменшення швидкості руху іонів [5].



1 – NaCl; 2 – NaOH; 3 – H₂SO₄

Рис. 2.17. Залежність питомої електропровідності від концентрації для різних електролітів

Визначення речовин у присутності сторонніх електролітів можливе, якщо концентрації останніх є сталими. Пряма кондуктометрія слабо селективна і використовується, головним чином, за необхідності визначення тільки загальної концентрації іонів у розчині. На методі прямої кондуктометрії засновані конструкції солемірів та інших кондуктометричних пристроїв, що дають змогу визначати олеум, а також різні солі в мінеральній, річковій і морській воді, фізіологічних рідинах, контролювати очищення води, промивання осадів, оцінювати якість вин, соків та інших напоїв, чистоту органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних матеріалів, ґрунту тощо [6].

Часто аналізовані зразки попередньо спалюють, а гази, що виділяються, поглинають відповідними розчинами. За електропровідністю поглиначів

визначають кількість газів (зокрема, CO_2 , NO_2 , SO_2) і, отже, вміст відповідних елементів (C, N, S) у металах, сплавах і органічних сполуках.

Методами КдМТ можна проводити дослідження сумішей електролітів, коли поряд з електропровідністю розчинів вимірюють рефракцію, в'язкість, pH, густину та інші величини. За сукупністю всіх експериментальних даних визначають кількісний склад суміші. Кондуктометричне титрування ґрунтується на вимірюванні χ розчину під час перебігу хімічних реакцій і пов'язане зі зміною концентрації іонів різної рухливості в ході титрування. КдМТ проводять у водних, водно-органічних і неводних середовищах. Криві титрування, що являють собою залежності χ від об'єму доданого титранту, мають вигляд прямих, що перетинаються в ТЕ (рис. 2.18).

У випадку титрування сумішей електролітів кількість «зламів» дорівнює числу компонентів, що визначаються і взаємодіють із титрантом. Форма кривих може бути різною.

Під час титрування сильної кислоти HCl розчином NaOH (рис. 2.18, крива 1): до ТЕ зменшується концентрація іонів H^+ з великою рухливістю, після ТЕ зростають концентрації Na^+ і OH^- , концентрація Cl^- залишається сталою і не впливає на хід кривої титрування.

Під час титрування слабкої кислоти CH_3COOH розчином NaOH (рис. 2.18, крива 2): до ТЕ зростають концентрації CH_3COO^- і Na^+ , а після ТЕ зростають концентрації Na^+ і OH^- , кут нахилу стає «крутішим», оскільки з'являються іони OH^- , рухливість яких більша, ніж рухливість іонів CH_3COO^- і Na^+ .

Також, крім кислотно-основного, застосовується окисно-відновне та безконтактне високочастотне кондуктометричне титрування, однак, зважаючи на велику кількість можливих побічних реакцій в окисно-відновному кондуктометричному титруванні та складність проведення і низьку точність високочастотного кондуктометричного титрування, використовуються вони вкрай рідко [5].



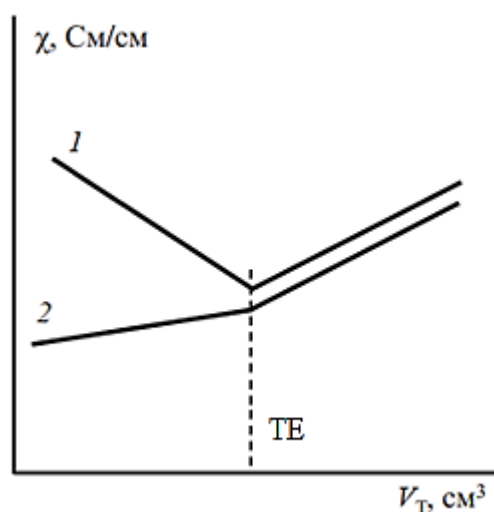


Рис. 2.18. Криві кондуктометричного титрування
сильної (1) і слабкої (2) кислот сильною основою

До переваг кондуктометрії відносять високу чутливість ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} моль/дм³), високу точність (відносна похибка визначення 0,1–2,0 %), простоту методик аналізу, доступність апаратури, можливість дослідження забарвлених і каламутних розчинів, можливість автоматизації аналізу.

Недоліком кондуктометрії є низька селективність, метод часто дає інформацію про загальну провідність електроліту, пов'язану з вмістом усіх іонів, а не окремого їх типу [6].

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Дайте визначення терміну «електрохімічні методи аналізу».
2. Які методи, що базуються специфічних електродних процесах, ви знаєте?
3. Що таке «електрод»? Його основна характеристика. Як визначити основну характеристику електрода?
4. Які типи електродів ви знаєте? Наведіть приклади електрохімічних процесів, що відбуваються на таких електродах.
5. У чому полягає суть потенціометричного аналізу?
6. Дайте визначення термінам: «пряма потенціометрія», «потенціометричне титрування», «іон-селективний електрод».



7. Які типи рН-метрів для проведення потенціометричного титрування ви знаєте? У чому полягає відмінність між ними?
8. Опишіть схему конструкції скляного електрода та поясніть необхідність його застосування в потенціометричному титруванні.
9. Як визначити точку еквівалентності за допомогою кривих потенціометричного титрування?
10. Дайте порівняльну характеристику оборотній та необоротній електродним системам.
11. У чому полягають відмінності вольт-амперних характеристик для оборотної та необоротної електродної систем?
12. Які види кривих потенціометричного титрування ви знаєте? Від чого вони залежать?
13. В чому полягають відмінності сучасних автоматизованих систем титрування від застарілих ручних методів?
14. Дайте визначення терміну «кулонометричний аналіз». На якому постулаті він заснований?
15. Поясніть суть гальваностатичного режиму кулонометричного титрування.
16. Опишіть принципову схему установки для кулонометричного титрування. Які установки використовуються в теперішній час? Дайте їх порівняльну характеристику.
17. Дайте визначення термінам «кондуктометрія» і «електропровідність». У чому відмінність кулонометрії та кондуктометрії?
18. Які класифікації методів кондуктометрії ви знаєте? Чим вони відрізняються?
19. Опишіть схему роботи кондуктометричної комірки.
20. Як пов'язана питома електропровідність електролітів з їх природою? Чому криві електропровідності мають максимум?
21. Чим відрізняються криві кондуктометричного титрування сильної і слабкої кислот сильною основою?



3 СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

3.1 Молекулярно-абсорбційна спектроскопія

Методи молекулярно-абсорбційної спектроскопії – МАС (фотоколориметричний і спектрофотометричний аналіз) ґрунтуються на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання інфрачервоного (ІЧ-), видимого й ультрафіолетового (УФ-) діапазону однорідними системами, що не розсіюють світло – розчинами, газами і тонкими плівками твердих речовин.

Абсорбційна спектроскопія знаходить широке застосування для кількісного аналізу численних неорганічних та органічних речовин завдяки високій чутливості, точності й досить високій вибірковості. Абсорбційні методи забезпечують надійне визначення багатьох елементів у межах 10^{-4} % і нижче. Фотоколориметричні та спектрофотометричні вимірювання на сучасних приладах виконуються легко і швидко [7].

Поглинання електромагнітного випромінювання представляється у вигляді двостадійного процесу. На першій стадії молекула, поглинаючи фотон (з енергією $h\nu$), переходить у збуджений стан:



Через 10^{-8} – 10^{-9} с збуджені молекули втрачають надлишок енергії і повертаються в основний енергетичний стан:



з виділенням тепла або фотолюмінісцентного випромінювання.

Перехід молекули в збуджений стан супроводжується зростанням її внутрішньої енергії, що складається з енергії обертання молекули ($E_{об}$), енергії коливання атомних ядер відносно одне одного ($E_{кол}$) та енергії руху електронів, що перебувають в електростатичному полі атомних ядер ($E_{ел}$) [7]:

$$E = E_{об} + E_{кол} + E_{ел}. \quad (3.3)$$

Залежно від енергії фотонів, що поглинаються, у молекулі може відбуватися збудження або обертальних і коливальних рівнів – у випадку поглинання ІЧ-випромінювання в діапазоні довжин хвиль від 0,80 до 25,0 мкм, або обертальних,

коливальних і електронних рівнів молекули – при поглинанні випромінювання у видимій (400–760 нм) або УФ- (200–400 нм) областях спектра.

Графічний вираз ступеня поглинання електромагнітного випромінювання від довжини хвилі або частоти являє собою спектр поглинання (рис. 3.1), що характеризується кількістю і положенням максимумів поглинання, їх напівшириною (a) і висотою (h).

Число коливальних станів молекули значною мірою визначається числом атомів, а отже, числом утворених ними зв'язків. Тому ІЧ-спектри поглинання мають особливу цінність для ідентифікації сполук.

У випадку дії на електрони або ядра елементів сильного магнітного поля виникають додаткові квантовані рівні енергії, що зобов'язані своїм походженням магнітним властивостям елементарних частинок. Поглинання цього типу використовуються в методах ядерно-магнітного резонансу ЯМР (радіохвилі в інтервалі 10–200 МГц) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) (мікрохвилі з частотами в інтервалі 1000–25000 МГц) [7].

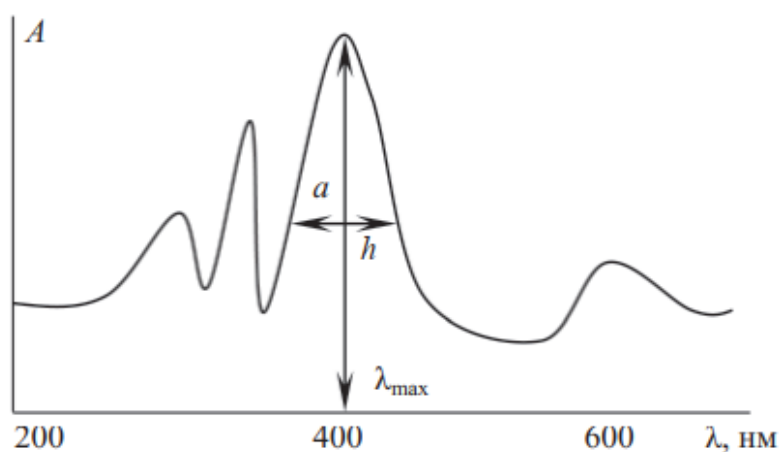


Рис. 3.1. Приклад спектра поглинання

Основний закон світлопоглинання. Під час опромінення світлом з інтенсивністю I_0 шару речовини товщиною l (см) відбувається його часткове відбиття від стінок кювети (I_r), деяке розсіювання в шарі розчину (I_d) і поглинання (I_a). Таким чином, інтенсивність світлового потоку I_0 після проходження крізь шар поглинаючого розчину (рис. 3.2) зменшується до значення I_t , що дорівнює:

$$I_t = I_0 - I_r - I_d - I_a. \quad (3.4)$$

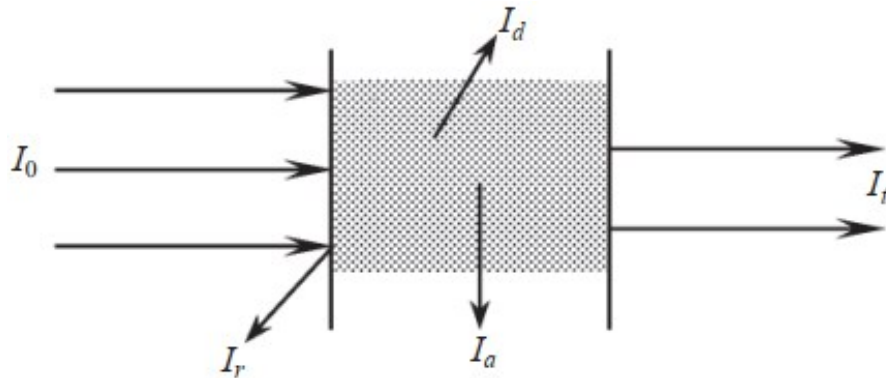


Рис. 3.2. Схема проходження оптичного випромінювання крізь шар поглинаючого середовища

Французьким вченим Бугером (1729), а потім німецьким вченим Ламбертом (1760) було показано, що однорідні шари однієї й тієї ж речовини однакової товщини поглинають однакову частку світлової енергії, що потрапляє на них. Графічна залежність у цьому випадку представляється у вигляді експоненти [8]:

$$I = I_0 e^{-kl}, \quad (3.5)$$

де k – показник поглинання.

Німецький вчений Бер (1852) встановив, що кількість поглиненого випромінювання визначається концентрацією речовини, що поглинає світло, і довжиною шляху, який проходить світловий потік у поглинаючому середовищі (рис. 3.3).

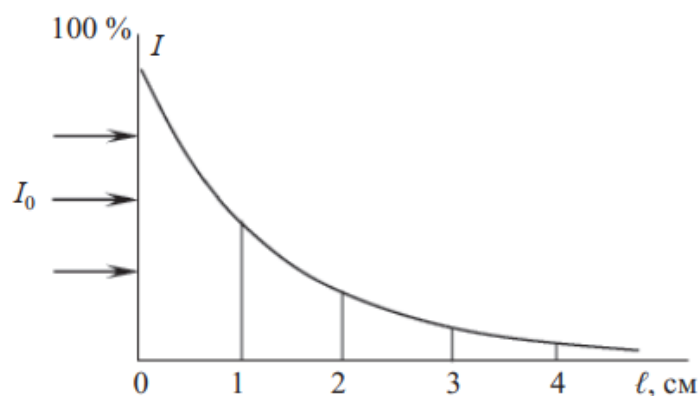


Рис. 3.3. Схема зменшення інтенсивності світлового потоку під час проходження крізь рівні товщини поглинаючого шару

Згідно об'єднаного закону світлопоглинання (закону Бугера–Ламберта–Бера), поглинання світла прямо пропорційне числу частинок, що поглинають світло [7]:

$$\lg \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l = A, \quad (3.6)$$

де A – оптична густина (екстинція, абсорбція), безрозмірна величина; l – товщина поглинаючого шару, см; C – концентрація, моль/дм³; ε_λ – молярний коефіцієнт поглинання, дм³/(моль·см).

Молярний коефіцієнт поглинання залежить від довжини хвилі, відображаючи індивідуальні властивості сполук, що поглинають світло, і будучи їх визначальною характеристикою. Він не залежить від концентрації та товщини поглинаючого шару. Математичний зміст молярного коефіцієнта поглинання – оптична густина розчину концентрації 1,0 моль/дм³ при товщині шару 1,0 см:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A}{C \cdot l}. \quad (3.7)$$

Поряд з оптичною густиною A важливою величиною, що характеризує поглинання, є пропускання або прозорість розчину T , що дорівнює частці випромінювання, що пройшло крізь розчин:

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (3.8)$$

Його часто виражають у відсотках. Взаємозв'язок оптичної густини і пропускання:

$$A = -\lg T, \quad (3.9)$$

якщо T виражено в частках одиниці;

$$A = 2 - \lg T, \quad (3.10)$$

якщо T виражено у відсотках.

Закон Бугера–Ламберта–Бера застосовний до розчинів, що містять кілька речовин, які поглинають світло, за умови, що між ними немає взаємодії, тобто концентрації речовин досить низькі. У цьому випадку виконується правило адитивності оптичних густин. Для багатокомпонентної системи при довжині хвилі λ її оптична густина дорівнює:

$$A_{\text{сист}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n. \quad (3.11)$$



Відхилення від основного закону світлопоглинання. Закон Бугера–Ламберта–Бера справедливий для монохроматичного світлового потоку і для розбавлених розчинів, і в цьому сенсі його можна вважати обмеженим. Немонохроматичність світлового потоку є найбільш важливою інструментальною (фізичною) причиною відхилень від основного закону. Причому чим ширший інтервал довжин хвиль світла, що поглинається, тим вужча область концентрацій, що визначаються, в якій він виконується [7].

Розглянемо дві смуги поглинання (рис. 3.4): А – монохроматичне випромінювання ($\Delta\lambda = 1\text{--}3\text{ нм}$) і Б – поліхроматичне випромінювання ($\Delta\lambda = 20\text{--}100\text{ нм}$) [7].

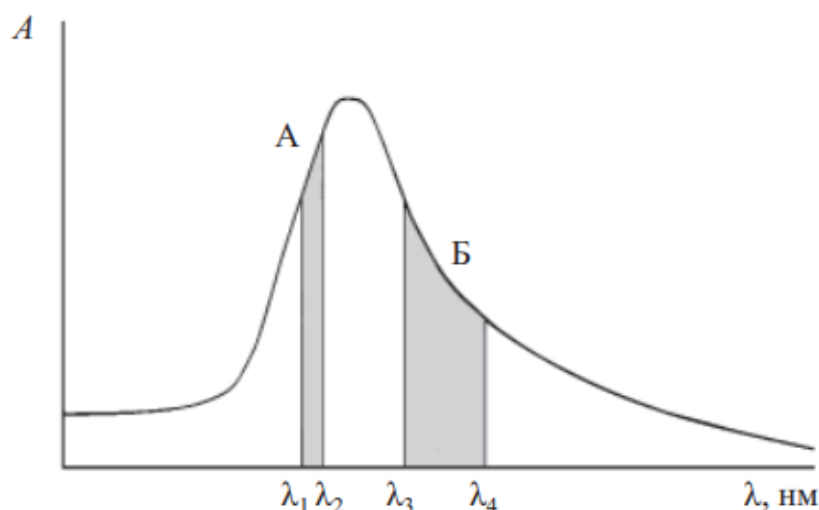


Рис. 3.4. Вибір смуги поглинання за спектром поглинання

Для смуги А спостерігається незначне відхилення від закону, оскільки молярний коефіцієнт поглинання ε_λ в області довжин хвиль ($\lambda_1\text{--}\lambda_2$) змінюється незначною мірою. Під час поглинання світлового потоку Б відхилення від закону значні, оскільки ε_λ в цій області довжин хвиль ($\lambda_3\text{--}\lambda_2$) змінюється значною мірою.

При використанні світлофільтрів область випромінювання, що пройшло крізь фільтр, часто виражається у вигляді кривої з максимумом (рис. 3.5). Для концентрації C_I розчином поглинається все випромінювання в діапазоні довжин хвиль від λ_1 до λ_2 , що відповідає певному співвідношенню $\frac{I_t}{I_0}$. Розчин із

концентрацією C_2 поглинає лише частину випромінювання. У цьому випадку співвідношення $\frac{I_t}{I_0}$ залежить не тільки від концентрації, а й від неповноти поглинання [8].

Закон справедливий, якщо немає взаємодії між компонентами розчину, що призводить до перебігу побічних хімічних реакцій, асоціації та дисоціації молекул при зміні рН розчину. Усе це належить до хімічних причин відхилень від закону. Відхилення від закону насамперед стосується малостійких комплексів.

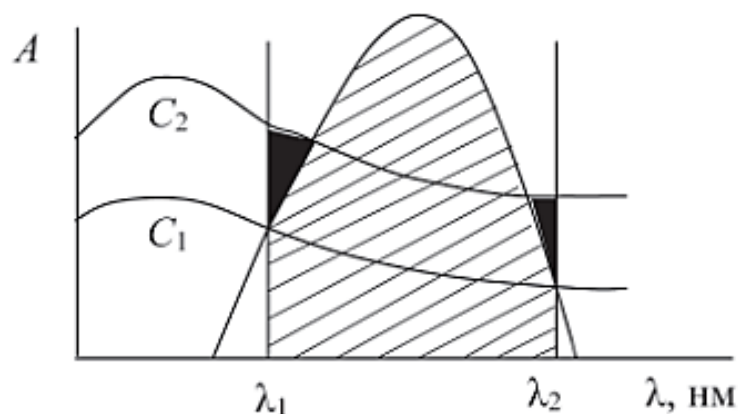
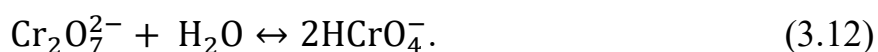


Рис. 3.5. Вплив концентрації на повноту поглинання

Вплив розбавлення і побічних процесів можна пояснити наступним прикладом. У водному розчині калій дихромату (за відсутності буферного розчину) існує рівновага:



Невисоке значення константи рівноваги в цій системі, що дорівнює:

$$K = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 3 \cdot 10^{-2}, \quad (3.13)$$

свідчить про зміщення рівноваги вліво (розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оранжевого кольору). Однак при розбавленні, тобто при збільшенні концентрації води, за принципом Ле-Шательє рівновага зсувається в бік витрати води, тобто вправо (розчин KHCrO_4 жовтого кольору з іншим молярним коефіцієнтом поглинання). Знаючи загальну аналітичну концентрацію розчину ($C_{\text{заг}}$), що є сумою рівноважних концентрацій дихромат- і хромат-іонів, і константу рівноваги, можна розрахувати співвідношення

різних форм. При 100-кратному зменшенні $C_{\text{заг}}$ водного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вміст димерної форми зменшується в 1000 разів (таблиця 3.1) [7].

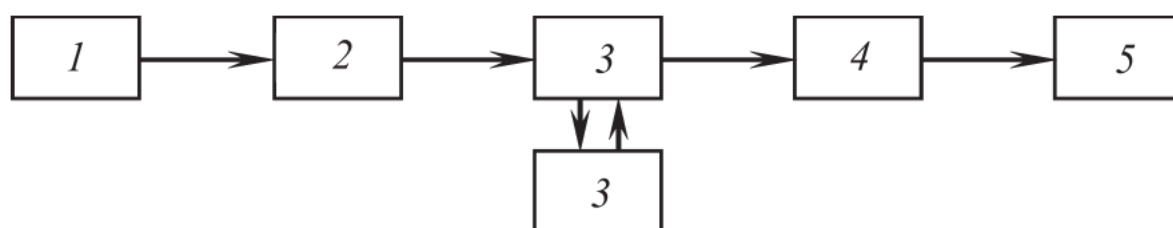
Таблиця 3.1 – Залежність концентрації дихромат-аніонів від загальної аналітичної концентрації розчину

$C_{\text{заг}}, \text{ моль/дм}^3$	0,1	0,01	0,001
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}], \text{ моль/дм}^3$	0,076	0,0045	0,0001

У цьому випадку закон Бугера–Ламберта–Бера не виконується щодо сумарної концентрації, хоча окремо поглинання кожною формою підпорядковується закону.

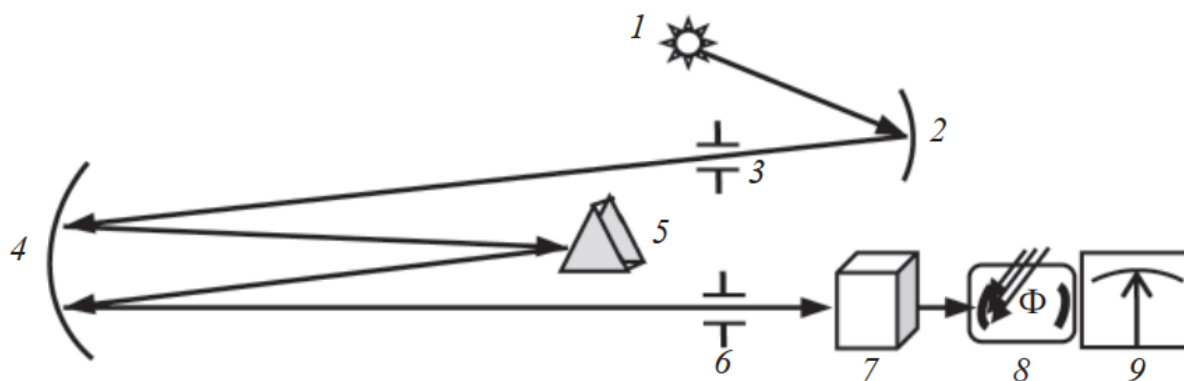
Основні структурні елементи приладів для молекулярно-абсорбційної спектроскопії (МАС). Прилади для вимірювання поглинання або пропускання світла розчинами складаються з п'яти основних структурних елементів (рис. 3.6, 3.7).

Джерелами випромінювання в методах МАС є випромінювачі хвиль безперервного спектра. В області ближнього УФ-, видимого та ІЧ-спектра найширше використовується лампа з вольфрамовою ниткою розжарювання. В ІЧ-спектроскопії використовується також стрижень з силіцій карбїду – глобар або з оксидів цирконію, іридію і ванадію – лампа Нернста. Для УФ-спектроскопії застосовуються також газорозрядні лампи: воднева, дейтерієва, ксенонова, аргонна [8].



1 – джерело випромінювання; 2 – пристрій для виділення смуги випромінювання, що поглинається; 3 – кювети для проби та розчину порівняння; 4 – приймач випромінювання; 5 – реєстратор сигналу

Рис. 3.6. Схема приладу для МАС



1 – лампа; 2 – дзеркало; 3 – вхідна щілина; 4 – сферичне дзеркало; 5 – призма або дифракційна ґратка; 6 – вихідна щілина; 7 – кювета з фотометрованим розчином; 8 – фотоелемент; 9 – реєстратор сигналу

Рис. 3.7. Оптична схема спектрофотометра

У якості пристрою для виділення діапазону випромінювання використовують світлофільтри і монохроматори.

Світлофільтри поділяють на абсорбційні, що являють собою кольорове скло і плівки, та інтерференційні, засновані на отриманні оптичної інтерференції. Світлофільтри характеризуються *положенням і напівшириною максимуму пропускання*. *Напівширина максимуму пропускання* абсорбційних світлофільтрів лежить в інтервалі 30–150 нм, а інтерференційних – близько 10 нм [9].

Монохроматори, обладнані призмою або дифракційною ґраткою для диспергування світла, виділяють вузьку, майже монохроматичну смугу спектра в широкому діапазоні довжин хвиль.

Кювети для розчинів виготовляють зі скла або кварцу. Приймачами випромінювання у видимій та УФ-ділянці спектра слугують фотоелементи, що перетворюють світлову енергію на електричну, або фотоелектронні помножувачі (ФЕП), що дають можливість фіксувати великі значення сили струму. Для ІЧ-випромінювання використовують теплові приймачі: термоелементи, болометри або пневматичні комірки. У найпростішому випадку у видимій ділянці спектра використовують візуальний приймач – око [9].



Реєстратор сигналу в більшості приладів забезпечений шкалою (або дисплеєм) із виведенням результату в одиницях пропускання (T , 0–100 %) або оптичної густини (A).

Прилади, що застосовуються для вимірювання поглинання світла, поділяються на колориметри, фотоколориметри та спектрофотометри. Колориметр – найпростіший візуальний прилад для роботи у видимій ділянці спектра. Фотоколориметри – прилади, що охоплюють не тільки видиму, але й ближні УФ- та ІЧ-області спектра. Спектрофотометри відрізняються від фотоколориметрів тим, що в них за допомогою монохроматора виділяється більш вузька смуга спектра, внаслідок чого підвищується чутливість і точність вимірювань.

Вибір спектральної області для аналізу. При кількісному аналізі для вимірювання світлопоглинання вибирають таку спектральну область, за якої досягається найбільша чутливість і точність визначення вмісту речовини, що визначається. Зазвичай це довжина хвилі, що відповідає максимуму на спектрі поглинання – $\lambda_{\max}$ (рис. 3.8, а) [9].

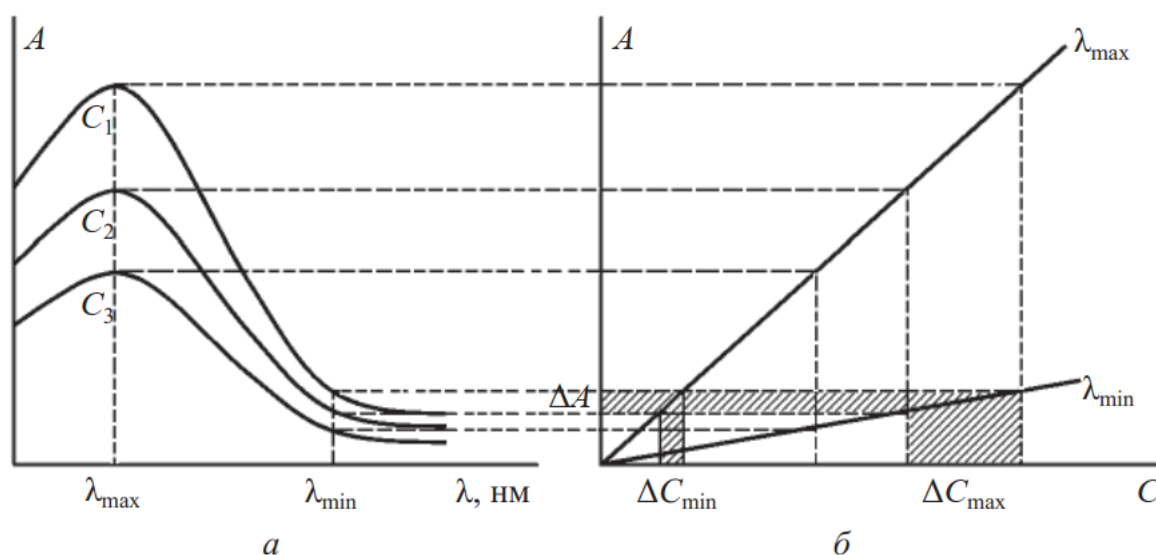


Рис. 3.8. Вибір оптимальної довжини хвилі для спектрального аналізу

Вибір довжина хвилі повинен ґрунтуватися на задоволенні таких вимог:

- висока чутливість приймача випромінювання до обраної λ ;
- дотримання основного закону світлопоглинання;



- відтворюваність результатів за невеликих відхилень λ світла, що поглинається (пласкі максимуми).

Вимірювання оптичної густини в області максимального поглинання (при $\lambda_{\max}$) проводять у випадку, якщо на обраній ділянці світло поглинається тільки досліджуваною забарвленою сполукою і не поглинається іншими компонентами розчину. У цьому випадку досягається найбільша чутливість і точність визначення.

Оскільки $A = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l$, то при $l = 1$ см $\varepsilon_{\lambda} = \frac{dA}{dC}$.

Якщо обраний для аналізу реактив поглинає світло в тій же ділянці спектра, що й аналізована сполука, то вимірювання оптичної густини проводять у ділянці оптимального поглинання (при $\lambda_{\text{опт}}$), де досягається найбільша різниця між оптичними густинами реактиву й аналізованої сполуки (рис. 3.9) [10].

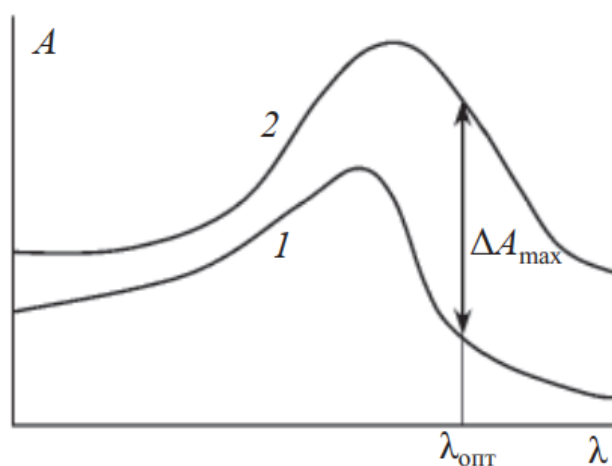


Рис. 3.9. Спектри поглинання розчинника (1) та аналізованої сполуки (2)

Якщо компонент, що визначається, може утворювати кілька сполук різного складу і кольору, що перебувають у рівновазі, то вимірювання оптичної густини доцільно проводити при довжині хвилі ізоабестичної точки – ІАТ ($\lambda_{\text{ІАТ}}$), за якої обидві рівноважні форми мають однаковий молярний коефіцієнт поглинання (рис. 3.10).

Якщо сумарна концентрація рівноважних форм постійна, тобто $(C_1 + C_2) = \text{const}$, то за будь-якого співвідношення рівноважних форм оптична

густина при $\lambda_{\text{ІАТ}}$ буде постійною. За законом адитивності оптична густина системи дорівнює [10]:

$$A = \varepsilon_1 \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot C_2 \cdot l. \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2. \quad (3.15)$$

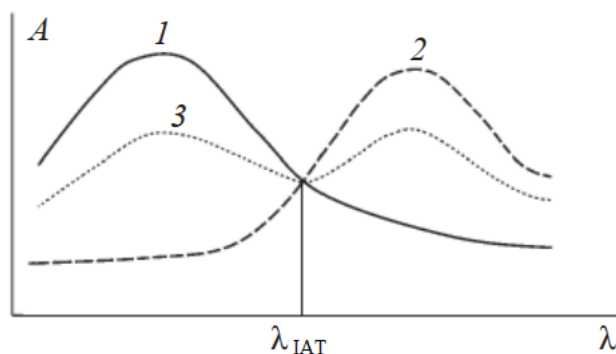


Рис. 3.10. Спектри поглинання компонента, що визначається, у вигляді різних сполук (1, 2) та їх сумарний спектр поглинання (3)

У ізоабестичній точці $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, тоді:

$$A = \varepsilon_{\text{ІАТ}} \cdot (C_1 + C_2) \cdot l = \text{const}. \quad (3.16)$$

Присутність у розчині рівноважної форми забарвленої сполуки не впливатиме на результат аналізу.

Розрахункові методи кількісного аналізу в молекулярно-абсорбційній спектроскопії (МАС).

Попереднім і обов'язковим етапом аналізу є визначення області концентрацій, у якій виконується основний закон світлопоглинання. В абсолютному методі МАС вимірювання оптичної густини розчинів проводять відносно розчину порівняння, яким може бути чистий розчинник, наприклад, вода або розчин, що містить усі компоненти аналізованого розчину, крім того, який визначається.

У диференціальному методі МАС як розчин порівняння використовують стандартний розчин компонента, що визначається, з точно відомою концентрацією. Диференціальний метод застосовується для підвищення точності аналізу шляхом виключення впливу світлопоглинання фону і доданих реактивів. Метод використовується і тоді, коли розбавлення розчину небажане, але через високу



концентрацію не виконується основний закон світлопоглинання або ж значення оптичної густини виходять за межі шкали приладу. У цьому випадку як розчин порівняння з оптичною густиною, що дорівнює нулю, використовують стандартний розчин, що вже містить певну кількість аналізованого компонента. Це розширює область концентрацій, що визначаються. Якщо I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світлового потоку, що пройшов крізь розчин порівняння з концентрацією компонента, що визначається (C_0), I_x – інтенсивність світла, що пройшло крізь аналізований розчин із концентрацією C_x , тоді [9]:

$$\lg \frac{I_x}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (C_x - C_0) = A'_x, \quad (3.17)$$

де A'_x – відносна оптична густина розчину, що аналізується.

Для розрахунку концентрації аналізованого розчину вимірюють відносну оптичну густина стандартного розчину з концентрацією $C_{ст}$ по відношенню до обраного розчину порівняння з концентрацією C_0 :

$$\lg \frac{I_{ст}}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (C_{ст} - C_0) = A'_{ст}. \quad (3.18)$$

Зі співвідношення:

$$\frac{A'_x}{A'_{ст}} = \frac{C_x - C_0}{C_{ст} - C_0} \quad (3.19)$$

отримуємо, що

$$C_x = C_0 \pm A'_x \frac{C_{ст} - C_0}{A'_{ст}} = C_0 \pm F A'_x, \quad (3.20)$$

де F – частка концентрації, що відповідає одиниці оптичної густини.

Метод градуювального графіка. Вимірюють оптичні густини серії стандартних розчинів різної концентрації, використовуючи одну й ту ж кювету певної товщини. За отриманими даними будують градуювальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрації (або об'єми) стандартних розчинів, а на осі ординат – відповідні їм значення оптичних густин. Потім, використовуючи ту саму кювету, вимірюють оптичну густина досліджуваного розчину і за графіком знаходять його концентрацію [10].

Приклад. Для визначення вмісту феруму в руді наважку руди масою 50 мг розчинили і довели об'єм розчину в мірній колбі до $V_0 = 100 \text{ см}^3$. Для аналізу

піпеткою відібрали 10 см³ цього розчину в колбу об'ємом $V_k = 50$ см³, додали розчин аміаку, сульфосаліцилову кислоту і воду до мітки 50 см³. З вихідного стандартного розчину концентрації $C_{ст} = 0,50$ мг/см³ відібрали аліквоти 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 і 8,0 см³ у колби об'ємом 50 см³, додали реактиви та воду до мітки. Виміряли оптичні густини стандартних розчинів і побудували графік (рис. 3.11) у координатах ($A - V_{ст}$). Оптична густина досліджуваного розчину виявилася рівною 0,20, що за графіком відповідає 6,2 см³ стандартного розчину [10]:

$$m_{Fe} = C_{ст} V_x \frac{V_0}{V_{пип}} = \frac{0,5 \cdot 6,2 \cdot 100}{10} = 31 \text{ мг.} \quad (3.21)$$

Масова частка феруму:

$$\omega_{Fe} = \frac{m_{Fe} \cdot 100}{m_{нав}} = \frac{31 \cdot 100}{50} = 62 \%. \quad (3.22)$$

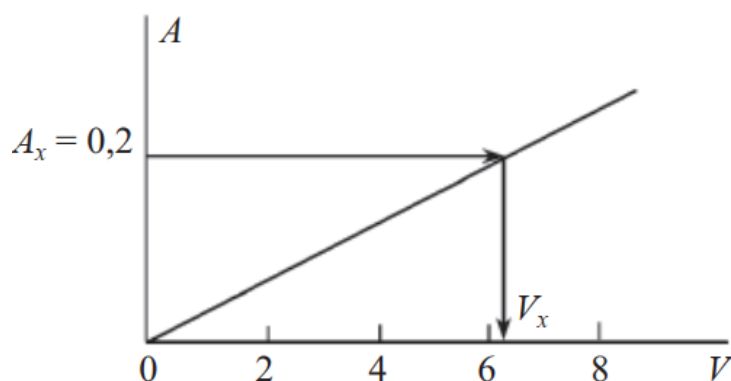


Рис. 3.11. Визначення вмісту феруму за градувальним графіком

Для визначення концентрації за градувальним графіком у методі диференціальної фотометрії (рис. 3.12) визначають відносні оптичні густини серії стандартних розчинів. Один розчин із цієї серії використовується як розчин порівняння [10].



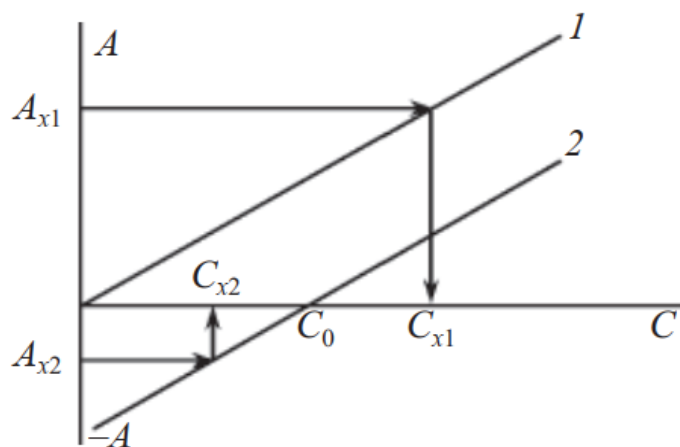


Рис. 3.12. Градувальні графіки в абсолютному (1) і диференціальному (2) методі МАС

Метод порівняння зі стандартом. Вимірюють оптичні густини досліджуваного і стандартного розчинів в однакових умовах (товщина кювети, реактиви, смуга поглинання, виконання основного закону світлопоглинання) і на підставі рівності молярного коефіцієнта поглинання отримують співвідношення [10]:

$$\frac{A_x}{C_x} = \frac{A_{ст}}{C_{ст}}, \quad (3.23)$$

звідки можливо виразити концентрацію компонента, що визначається:

$$C_x = \frac{A_x C_{ст}}{A_{ст}}. \quad (3.24)$$

Метод молярного коефіцієнта. Вимірюють оптичні густини серії стандартних розчинів **за обраною** для аналізу довжині хвилі світла, що поглинається, і обчислюють середній молярний коефіцієнт поглинання:

$$\varepsilon_{\lambda i} = \frac{A_{стi}}{C_{стi} l}, \quad (3.25)$$

а потім визначають середнє значення молярного коефіцієнта поглинання:

$$\varepsilon_{\lambda \text{ср}} = \frac{\sum \varepsilon_{\lambda i}}{n}, \quad (3.26)$$

де n – кількість стандартних розчинів із виміряними оптичними густинами.

За подібних умов вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину і знаходять його концентрацію, підставляючи значення розрахованого $\varepsilon_{\lambda \text{ср}}$:



$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon_{\lambda \text{cp}} l}. \quad (3.27)$$

Метод добавок. Визначення ґрунтується на вимірюванні оптичної густини досліджуваного розчину та оптичної густини цього ж розчину з добавкою певної кількості стандартного розчину. Якщо V_k – об’єм мірної колби з фотометрованим розчином, то додана концентрація визначається як:

$$C_d = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_k}. \quad (3.28)$$

Зі співвідношення:

$$\frac{A_x}{A_{x+d}} = \frac{C_x}{C_x + C_d} \quad (3.29)$$

отримується наступне рівняння [9]:

$$C_x = C_d \frac{A_x}{A_{x+d} - A_x} = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_k} \cdot \frac{A_x}{A_{x+d} - A_x}. \quad (3.30)$$

Метод добавок із побудовою графіка. При використанні графічного методу (рис. 3.13) на осі абсцис за початок відліку приймають шукану концентрацію речовини C_x , відмічаючи від неї відрізки, що відповідають доданим концентраціям стандартного розчину: $C_{1д}$, $C_{2д}$, $C_{3д}$, ... і т. д. На осі ординат відкладають значення оптичної густини досліджуваного розчину (A_x) та оптичні густини цього розчину з відповідними добавками ($A_{x+iд}$) стандартного розчину. Отримані координатні точки з’єднують прямою, екстраполюючи її до перетину з віссю абсцис. Відрізок на осі абсцис відповідає шуканій концентрації.

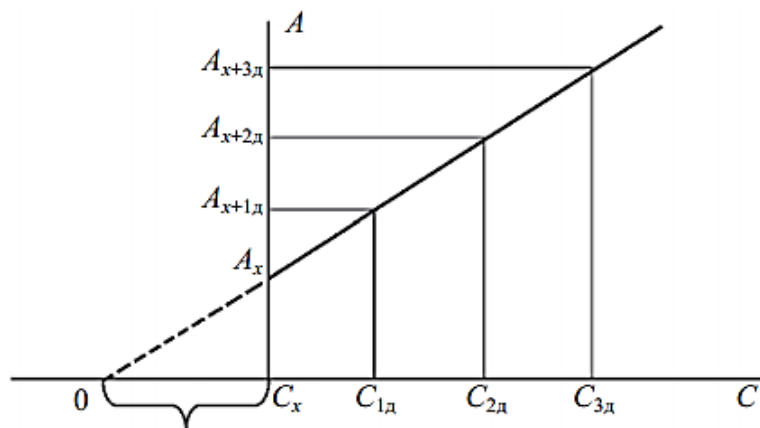


Рис. 3.13. Знаходження концентрації речовини методом добавок із побудовою графіка

Масу речовини, що визначається, знаходять за рівнянням [10]:

$$m = C_x V_{\text{к}} M_x \frac{V_0}{V_{\text{пп}}}. \quad (3.31)$$

Аналіз багатокомпонентних систем. Якщо аналізований розчин містить кілька (n) компонентів, концентрацію яких слід визначити, то, ґрунтуючись на властивості адитивності оптичних густин, проводять n вимірювань оптичної густини розчину за різних довжин хвиль випромінювання і розв'язують систему лінійних рівнянь з n невідомими.

$$\begin{cases} \sum A_1 = \varepsilon_{(\lambda_1)1} C_1 l + \varepsilon_{(\lambda_1)2} C_2 l + \dots + \varepsilon_{(\lambda_1)n} C_n l \\ \sum A_2 = \varepsilon_{(\lambda_2)1} C_1 l + \varepsilon_{(\lambda_2)2} C_2 l + \dots + \varepsilon_{(\lambda_2)n} C_n l \\ \dots \\ \sum A_n = \varepsilon_{(\lambda_n)1} C_1 l + \varepsilon_{(\lambda_n)2} C_2 l + \dots + \varepsilon_{(\lambda_n)n} C_n l. \end{cases} \quad (3.32)$$

Оптичну густину багатокомпонентного розчину за різних довжин хвиль визначають у процесі аналізу. Молярні коефіцієнти поглинання компонентів, що визначаються, за обраних довжин хвиль розраховують на основі аналізу стандартних розчинів цих компонентів або беруть із довідника [8].

На рисунку 2.33 представлено зовнішній вигляд колориметра (рис. 3.14, а), фотоколориметра (рис. 3.14, б) та спектрофотометра (рис. 3.14, в).



а



б



в

а – колориметр; б – фотоелектроколориметр; в – спектрофотометр

Рис. 3.14. Зовнішній вигляд приладів для проведення молекулярно-абсорбційного аналізу

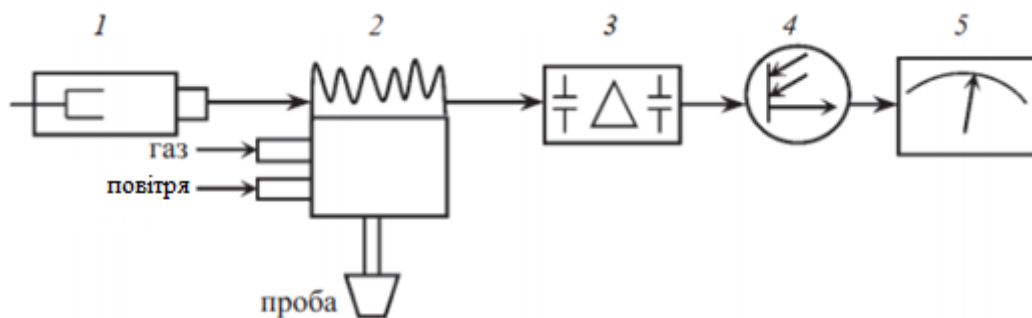


3.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) заснований на поглинанні електромагнітного випромінювання характеристичних частот вільними неіонізованими атомами елемента, що визначається. Вільні атоми елемента, що перебувають у вигляді атомної пари в основному (незбудженому) стані, поглинають випромінювання таких частот, які збігаються з характеристичними частотами випромінювання атомів цього елемента. Завдяки такій особливості метод ААС має високу селективність і забезпечує надійне визначення елементів у межах 10^{-4} – 10^{-7} % [8].

Під час аналізу методом ААС необхідна наступна апаратура (рис. 3.15) для:

- випаровування й атомізації проби;
- створення характеристичного випромінювання, що поглинається вільними незбудженими атомами елемента;
- виділення випромінювання відповідної довжини хвилі;
- вимірювання та запису інтенсивності цього випромінювання.



1 – лампа з порожнистим катодом; 2 – полум'яний атомізатор; 3 – монохроматор;
4 – фотоелемент; 5 – реєстратор інтенсивності випромінювання

Рис. 3.15. Оптична схема приладу в ААС

Випаровування й атомізація проби. Для випаровування пробу розчину розпорошують в потоці повітря (або суміші нітроген (І) оксиду і паливного газу), який у вигляді туману спрямовується потоком у полум'яний пальник. У полум'ї

($T = 2000\text{--}3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) розпорошена проба випаровується і розкладається на атоми, здатні поглинати або випромінювати світло [9].

Для атомної абсорбції випромінювання світла небажане, тому необхідне полум'я, що лише розкладає пробу на атоми, але не збуджує і, тим більше, не іонізує її атоми. Швидкість надходження проби в полум'я, що становить $1\text{--}10\text{ см}^3/\text{хв}$, сильно впливає на чутливість і точність визначень. Для атомізації проби замість полум'я використовують також графітову кювету або вольфрамову спіраль.

Джерело світла для атомної абсорбції має давати випромінювання у вигляді різних, яскравих ліній, що відповідають лініям поглинання аналізованого компонента. Інтенсивність випромінювання має бути постійною в часі. У якості такого джерела використовують лампи з порожнистим катодом. Матеріал катода лампи виготовляється з того елемента, який визначають. У цьому випадку резонансні лінії випромінювання лампи (рис. 3.16, лінія 1) відповідатимуть лініям спектра поглинання елемента, що визначається (рис. 3.16, лінія 2).

Виділення лінії. Для аналізу необхідно виділити одну лінію серед інших ліній спектра лампи. Це досягається застосуванням монохроматора. Смугу пропускання монохроматора (рис. 3.16, лінія 3) можна змінювати шляхом зміни ширини вхідної та вихідної щілин монохроматора.

Ширина спектральної лінії джерела випромінювання з урахуванням розширення становить $0,002\text{--}0,005\text{ нм}$. Смуга поглинання елемента, що визначається, має бути принаймні вдвічі ширшою ($\lambda_{\text{погл}} = 2 \lambda_{\text{випром}}$) [8].

Вимірювання інтенсивності ліній. У методі ААС вміст компонентів визначають за ступенем зменшення інтенсивності характеристичної лінії спектра лампи, виділеної для аналізу (рис. 3.16). Застосування фотоелектричного помножувача високої чутливості дає змогу працювати з вузькими щілинами в широкому діапазоні інтенсивностей спектральних ліній. Для аналізу зазвичай використовують двоканальні прилади, у яких світло джерела розділяється на дві частини. Одна частина світла проходить крізь полум'я в монохроматор, а друга безпосередньо потрапляє в монохроматор, оминаючи полум'я. Відношення інтенсивностей двох



променів світла, що пройшли через монохроматор, є мірою поглинання світла атомами елемента, що визначається.

Світлопоглинання газоподібними атомами підпорядковується експоненціальному закону зменшення інтенсивності залежно від товщини шару (шляху променя в полум'ї або графітовій кюветі) і концентрації атомів [10]:

$$I = I_0 e^{-kCl}, \quad (3.33)$$

де k – коефіцієнт поглинання.

Для визначення концентрації використовують розрахункові методи градуювального графіка і добавок. При визначенні низьких концентрацій широко використовується екстракційне концентрування компонента, що визначається, в пробі.

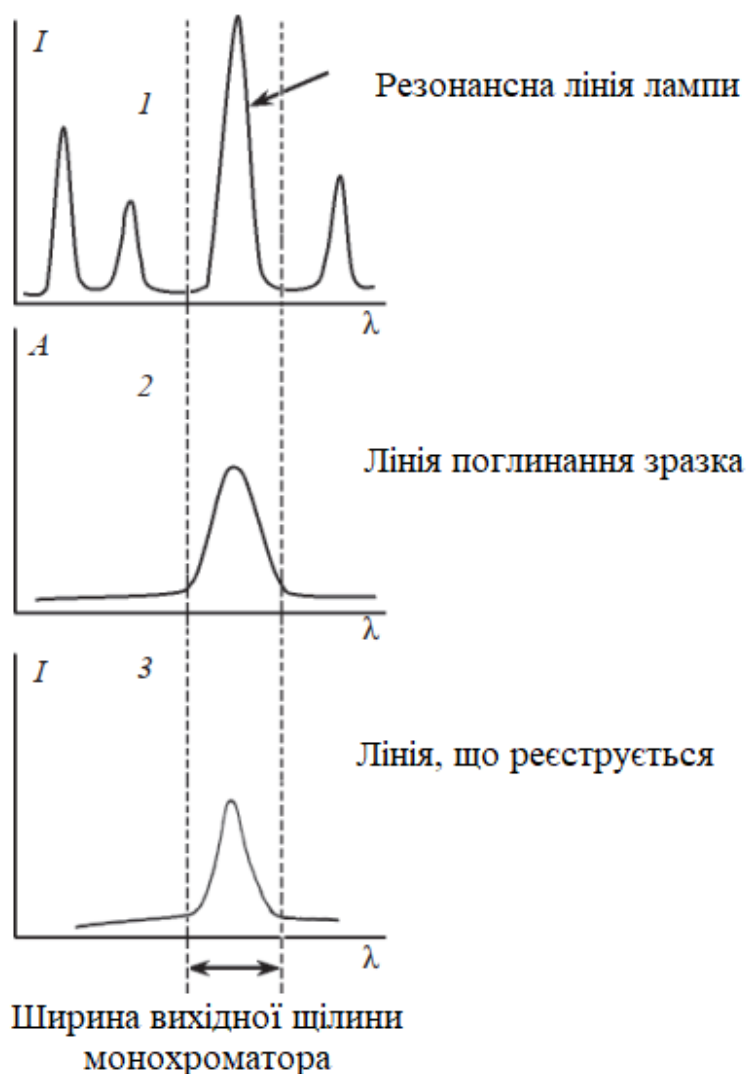


Рис. 3.16. Виділення і реєстрація спектральної лінії

На рисунку 3.17 представлено зовнішній вигляд атомно-абсорбційного спектрометра Shimadzu AA-7000.



Рис. 3.17. Зовнішній вигляд атомно-абсорбційного спектрометра Shimadzu AA-7000

Спектрометр Shimadzu AA-7000 – двопроменевий атомно-абсорбційний спектрофотометр, який об'єднує в собі дві системи атомізації: стандартну полум'яну і високочутливу електротермічну, що дозволяє проводити високочутливі аналізи і відрізняється компактністю, гнучкою конфігурацією, повною безпекою в роботі і зручним управлінням [9].

Тривимірною двопроменевою оптичною схемою АА-спектрометра з використанням цифрових оптичних елементів, що скорочують втрати випромінювання, дозволяє досягти максимальної ефективності визначення елементів, як у полум'ї, так і в печі. Прилад має автоматичну турель на шість ламп із порожнистим катодом, юстування ламп не потрібне. Функція автоматичної оптимізації умов визначення будь-якого елемента в специфічних матрицях для полум'я і печі забезпечує високу чутливість і надійність результатів в області наднизьких концентрацій. Автоматична зміна атомізаторів і юстування їх позицій забезпечує ефективний високопродуктивний аналіз великого числа елементів [10].

Shimadzu AA-7000 забезпечує можливість використання двох типів полум'я: стандартне C_2H_2 –повітря і високотемпературне $C_2H_2-N_2O$ дозволяє аналізувати практично всі елементи, для яких можна застосувати метод атомної абсорбції.

Полум'яний атомізатор приладу Shimadzu AA-7000 складається з титанового пальника (різних видів, в залежності від типу необхідного полум'я), розпилювальної камери з термостійкого і ударостійкого пластику, платино-іридієвого розпилювача і керамічного імпактора. Завдяки унікальній конструкції і матеріалам він практично не схильний до корозії. Оптимальна висота пальника встановлюється автоматично (у випадку встановлення блоку автоматичного юстування атомізатора) або вручну. Високочутлива графітова піч використовується для визначення слідів елементів. Вона є ефективною для аналізу тугоплавких елементів (наприклад: Сг, В, Ва і ін.) та елементів, аналітичні лінії яких розташовані в ультрафіолетовій області спектра (наприклад: гідридоутворюючі As, Se, Sb). Конструкція печі, прецизійний контроль температури, комп'ютерний контроль газових потоків забезпечує підвищений термін служби графітової кювети – понад 2000 циклів атомізації хрому в кислих розчинах (0,1% HNO_3) при 2800 °С.

3.3 Атомно-емісійний спектральний аналіз

Метод атомно-емісійного спектрального аналізу (АЕС) заснований на визначенні хімічного складу речовини за її оптичним спектром, який випромінюють збуджені атоми цієї речовини. Оптичний емісійний спектр атома являє собою низку дискретних випромінювань, що характеризуються різною частотою та інтенсивністю. Дискретні випромінювання пов'язані з переходами валентних електронів збудженого атома з більш високих енергетичних рівнів на стійкі стаціонарні орбіти [8].

У нормальному (незбудженому) атомі його електрони займають усі можливі стани, починаючи з 1s-рівня і вище. Під впливом зовнішніх чинників (нагрівання, зіткнення з частинками, що швидко летять – електронами, іонами та ін.) при непружному зіткненні відбувається перехід валентних електронів атома на інші, більш віддалені від ядра атома орбіти. Енергія атома зростає, атом збуджується. Збудження триває близько 10^{-8} с, під час якого електрон знову переходить з більш віддаленого рівня на початковий або затримується на проміжних орбітах. У процесі



зворотного переходу випромінюється енергія. Це випромінювання монохроматичне, і його частота (ν , с^{-1} або Гц) визначається з рівняння:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \quad (3.34)$$

де E_1 та E_2 – енергія електрона, відповідно, на ближньому та дальньому (збудженому) рівнях, eВ; h – стала Планка.

Оскільки різниці енергій $E_2 - E_1$, $E_2 - E_0$, $E_1 - E_0$ і т. д. не рівні між собою, то й відповідні частоти також будуть різними. Таким чином з'являється сукупність випромінювань, що утворюють спектр атома. Загалом число можливих енергетичних переходів визначається будовою електронних рівнів атома кожного елемента і, насамперед, числом і розміщенням зовнішніх, валентних електронів. А інтенсивність спектральних ліній, що випромінюються, визначається ймовірністю здійснення окремих переходів ($A_{i,n}$), числом атомів, у яких здійснюється цей перехід (N_i), і температурою відповідно до рівняння Больцмана:

$$I_{i,n} = N_i A_{i,n} h \nu_{i,n} = A_{i,n} N_0 \frac{q_i}{q_0} e^{\frac{-E_i}{KT}} \nu_{i,n}, \quad (3.35)$$

де N_0 – число атомів в основному стані; $\frac{q_i}{q_0}$ – статистична вага збудженого та основного стану; E_i – різниця енергій між ними; K – стала Больцмана; T – абсолютна температура [8].

Для емісії квантів світла певної частоти, тобто для отримання в спектрі атома певної спектральної лінії, атому необхідно надати певну енергію, яку називають потенціалом збудження даної лінії. Для кожного атома найлегше відбуваються переходи його валентних електронів на перший дозволений збуджений рівень і назад.

Лінії спектра, що відповідають переходам на основний рівень, називаються резонансними. Особливе аналітичне значення мають резонансні лінії, що відповідають переходу з першого збудженого рівня на основний. Вони мають найбільш низький потенціал збудження серед усіх інших ліній спектра даного елемента і є найбільш яскравими, оскільки тут спостерігається найбільше число переходів електронів. Ці лінії переважно використовують для якісного виявлення



елементів. Потенціали збудження резонансних ліній елементів залежать від положення елемента в таблиці Менделєєва.

Низькі потенціали збудження (1,6–3,0 еВ) мають лужні метали. У благородних газів – високі потенціали збудження (12–20 еВ). Більшість металів займають проміжне положення. Якщо атом отримає більшу енергію збудження, ніж необхідна для переходу електронів на найвищий енергетичний рівень (найбільш далеку орбіту), то електрон буде викинутий за межі атома. Відбудеться *іонізація атома*. Якщо в атома є кілька валентних електронів, то він може бути іонізований двічі, тричі тощо. Енергія, необхідна для відриву електрона, називається *потенціалом іонізації* [9].

До пристроїв для атомізації та збудження спектрів належать [9]:

1. *Газове полум'я* (наприклад, складу ацетилен / повітря, ацетилен / кисень). Установка газового полум'я дає змогу забезпечити високу стабільність горіння полум'я, але, зважаючи на невисоку температуру (1800–3000 °С), застосовується для визначення елементів із низькими потенціалами збудження.

2. *Дуга постійного струму*, що являє собою стаціонарний газовий розряд, що протікає під дією напруги порядку 200 В і сили струму 2–15 А. Температура дуги залежить від підведеної електричної потужності і природи газу в міжелектродному просторі, і досягає значень 4000–8000 °С. Цього достатньо для збудження спектрів більшості елементів. Її суттєвим недоліком є переміщення «сліду» дуги по поверхні електродів, що спричиняє зміну опору стовпа дуги і, як наслідок, флуктуацію інтенсивності у часі. Ефект «блукання» дуги можна знизити шляхом застосування електродів з малим діаметром (до 3 мм). У цьому випадку анодна пляма покриває весь торець електрода, і випромінювання стає більш стабільним, але зберігається небезпека сильного обгорання електродів і зміни відстані між ними, що може призводити до зміни температурного режиму. Для «згладжування» цього ефекту вводять баластний опір (R_6). Згідно закону Ома, при $R_6 \gg R$ сила струму, що дорівнює:

$$I = \frac{U}{R + R_6}, \quad (3.36)$$

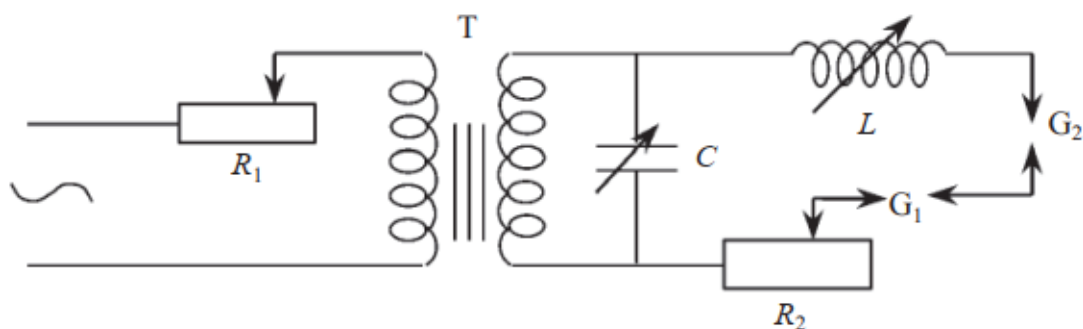


зберігатиметься приблизно сталою, і горіння дуги стабілізується.

3. *Дуга змінного струму*. Звичайна дуга змінного струму за невеликої сили струму горіти не може. При переході фази змінного струму через нуль утворюється пауза, під час якої електроди остигають, термоелектронна емісія переривається, і дуга гасне.

Для періодичного підпалювання дуги використовують активатор – високочастотний контур, що генерує невеликі іскри між електродними для іонізації газу. У цих умовах горіння дуги стає стабільним. Дуга змінного струму має перевагу в тому, що живиться безпосередньо від мережі змінного струму. Недолік – менш повне випаровування проб важколетких елементів.

4. *Високовольтна конденсована іскра* (рис. 3.18) – являє собою нестаціонарний, короткочасний електричний розряд під дією високої напруги, що подається на електроди (15000–40000 В). Для пробою проміжку між електродними в 2–3 мм використовується попереднє накопичення заряду на конденсаторі.



R – опір; L – котушка індуктивності; G – гальванометр;

C – конденсатор; T – трансформатор

Рис. 3.18. Електрична схема високовольтної конденсованої іскри

Температура у факелі іскри досягає 8000–10000 °С, а в каналі плазми – 30000–40000 °С, тому іскра застосовується для аналізу елементів, які важко збуджуються, і, завдяки високій стабільності іскрового розряду, широко використовується для кількісного визначення. Через короткочасність імпульсів (10^{-4} с) електроди в іскрі нагріваються й обгорають значно менше, ніж у дузі.

У процесі аналізу втрачається 1–5 мг речовини, тоді як при дуговому режимі – 10–50 мг.

Розглянемо *методи введення проби* в джерело збудження. Монолітні проби (метали і сплави), що мають хорошу електропровідність, використовуються як електроди у вигляді стрижнів або шматків довільної форми. Якість обробки поверхні та її мікрогеометрія дуже сильно впливають на відтворюваність результатів кількісного АЕС-аналізу. Другим електродом є графітовий або вугільний. Порошкові проби, змішані з вугільним пилом або буферними сумішами (KCl, Na_2SO_4), вводять у висвердлене заглиблення в торці графітового або мідного електродів, які встановлюються на місці нижніх електродів. Верхнім електродом служить стрижень зі спектрально чистого графіту, заточений на конус. Графітові електроди є одними з найкращих, оскільки мають простий спектр випромінювання, є високочистими, добре проводять електричний струм, витримують високу температуру. Тонко подрібнений порошок проби може вводитися в дуговий розряд насипанням або вдуванням. Розчини наносять у вигляді крапель у невелике заглиблення на торці графітового електрода, попередньо просоченого полістироловим лаком, що запобігає проникненню розчину всередину електрода. Розчин випаровують під інфрачервоною лампою. Для підвищення чутливості аналізу часто застосовують метод фракційної дистиляції, що дає змогу відокремити домішки під час випаровування проби або, навпаки, сконцентрувати легколеткі елементи на верхньому електроді, який потім використовують як основний [10].

Апаратура для АЕС-аналізу являє собою цілий комплекс приладів для проведення спектроскопічних досліджень. Крім спектрального приладу, що розкладає спектр за довжинами хвиль, має бути генератор збудження спектра і низка допоміжних приладів для обробки спектрограм та їх ідентифікації. Якщо приймачем випромінювання є фотопластинка, то для вимірювання щільності почорніння спектральних ліній необхідні мікрофотометри, для ідентифікації спектральних ліній – спектропроектори, а для вимірювання довжин хвиль – вимірювальні мікроскопи або компаратори. У випадку фотоелектричної реєстрації застосовуються



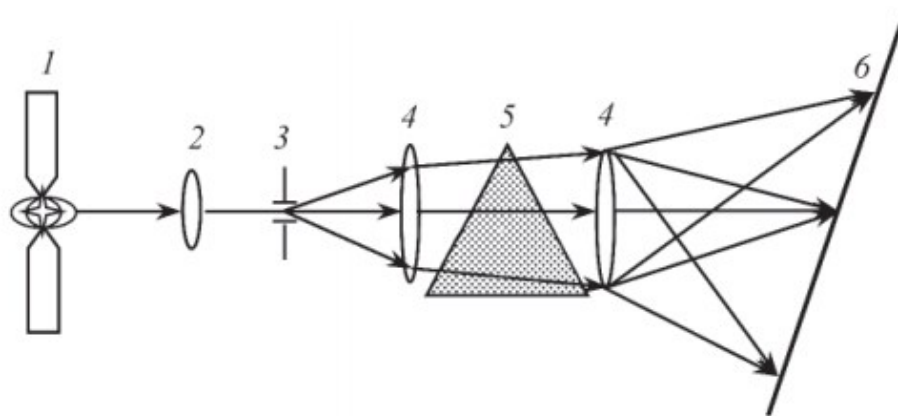
фотоелектричні приймачі або фотоелектричні помножувачі, а також спеціальні вимірювальні та реєструвальні пристрої.

Залежно від способу реєстрації спектра – візуального, фотографічного або фотоелектричного спектральні прилади називаються, відповідно, стилоскопом, спектрографом, спектрометром або квантометром.

Основні оптичні характеристики приладів для АЕС-аналізу – дисперсія, роздільна здатність і світлосила визначаються призмою або дифракційною ґраткою, які безпосередньо розділяють промені за довжинами хвиль, а також шириною вхідної щілини приладу. Ідеальним слід вважати прилад, на виході якого розподіл енергії не залежить від його конструкції та особливостей, а визначається тільки властивостями джерела випромінювання. У цьому випадку на виході було б отримано низку нескінченно вузьких спектральних ліній (рис. 3.19) [10].

Насправді, навіть якщо лінії відповідають монохроматичному випромінюванню, вони завжди мають кінцеву ширину. Це пов'язано з тим, що:

- спектральна лінія є зображенням вхідної щілини, що має обмежену ширину;
- геометричне зображення розширюють дифракційні явища в приладі, похибки та дефекти оптичної системи, а також реєструючий пристрій.



1 – джерело випромінювання; 2 – освітлювальна система; 3 – вхідна щілина;
4 – фокусувальна оптика; 5 – диспергатор; 6 – фокальна поверхня

Рис. 3.19. Принципова оптична схема приладу для АЕС

На рисунку 3.20 представлено зовнішній вигляд атомно-емісійного спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою ICP-AES5000 [11].



Рис. 3.20. Зовнішній вигляд атомно-емісійного спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою ICP-AES5000

Особливості спектрометра ICP-AES5000 [11]:

1. *Постійно регульована потужність*, збуджене твердотільне джерело живлення, стабільна робота автоматичного узгодження імпедансу, функція запалювання натисканням на одну кнопку; автоматичне продування газу, контроль потоку, запалювання, автоматичне узгодження, надання інформації оператору в режимі реального часу, що економить час і спрощує аналіз.
2. *Точна оптична система*, удосконалена електронна система управління для забезпечення точного позиціювання приладу, його високої точності і чутливості.
3. *Прецизійна система контролю масової витрати газу* для забезпечення підвищення аналітичної точності та стабільності;
4. *Удосконалена система вприскування зразка*: ефективна і стабільна, а також може бути обладнана різними небулайзерами і розпилювальними камерами, такими як камера сольового спрею і розпилювач, стійкий до фтористоводневої кислоти, і перистальтичним насосом для контролю



відведення відходів та забезпечення постійного об'єму вприскування.

5. *Висока роздільна здатність*: виключна перевага при аналізі складних матриць, таких як рідкісноземельні елементи.
6. *Діапазон вимірювання*: аналіз концентрацій від мкг/дм³ до г/дм³.
7. *Зручне програмне забезпечення для аналізу*: повністю автоматизоване програмне забезпечення для якісного і кількісного аналізу, що може створювати PDF, Excel, Word та інші формати для забезпечення зручності обробки даних.
8. *Максимальна швидкість сканування* може становити до 20 елементів/хв, оптимальна – 5–8 елементів за хвилину.
9. *Багатоелементний аналіз*: прилад може виконувати якісний і кількісний аналіз 72 видів металів і деяких неметалів (P, B, Si, Se, Te).
10. *Нижня межа виявлення*: для більшості елементів на рівні мкг/дм³ (ppb), для деяких елементів може досягати 0,1 ppb.

Лінійна дисперсія – здатність призми або дифракційної ґратки просторово розділяти пучки променів різних довжин хвиль. Зазвичай користуються зворотною лінійною дисперсією (ЗЛД, Å/мм), що відображає інтервал довжин хвиль, які припадають на 1 мм довжини спектра [10]:

$$\text{ЗЛД} = \frac{\Delta\lambda}{l}. \quad (3.37)$$

Чим менша ЗЛД, тим більша відстань у спектрі між близькими за довжиною хвиль лініями і тим ширший розгорнутий спектр.

Розрізняють прилади низької, середньої та високої дисперсії. Призмові прилади мають низьку і середню ЗЛД (100–10 Å/мм), що змінюється зі зміною довжини хвилі. Зі збільшенням довжини хвилі дисперсія різко погіршується. Прилади з дифракційною ґраткою мають високу дисперсію (10–1 Å/мм), незалежну від довжини хвилі. Для інтерференційних приладів дисперсія становить 0,1–0,01 Å/мм.

Роздільна здатність (R) – величина, що дорівнює відношенню середньої довжини хвилі до досить малої різниці двох сусідніх довжин хвиль спектральних ліній, ще видимих роздільно при нескінченно тонкій вхідній щілині приладу:



$$R = \frac{\lambda_{\text{ср}}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (3.38)$$

Наприклад, спектрограф ІСП-28 з фотографічною реєстрацією спектра випускання в області 3000 Å має роздільну здатність 10000, тобто він дає змогу розрізнити групи спектральних ліній з відстанню між ними 0,3 Å. В приладах з дифракційною ґраткою роздільна здатність становить 60000–120000.

Світлосила характеризує освітленість у спектрі, яку дає прилад.

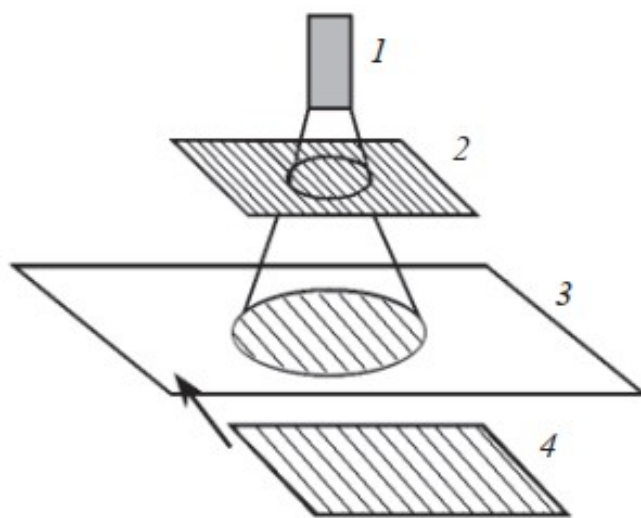
Якісний АЕС-аналіз. Критерієм присутності будь-якого елемента в аналізованій пробі є наявність у спектрі проби характеристичних спектральних ліній цього елемента. Для ідентифікації елемента достатньо точно визначити наявність у спектрі проби 3–4 ліній цього елемента. Такі лінії, що називаються аналітичними, зазвичай обираються з числа найбільш інтенсивних резонансних ліній, потенціал збудження яких є мінімальним. Їх називають останніми лініями, оскільки при зменшенні концентрації елемента в пробі вони зникають зі спектра в останню чергу. Під час вибору аналітичних ліній слід враховувати можливість накладення на них ліній інших елементів. Істотну роль відіграє дисперсія спектрального приладу. Чим більша дисперсія, тим менша ймовірність накладення. Використання вузької щілини також знижує ймовірність накладення. При цьому знижується інтенсивність суцільного фону в спектрі та легше виявляються слабкі спектральні лінії, в результаті чого чутливість аналізу зростає [9].

Для звичайних АЕС-аналізів металів і сплавів цілком придатні прилади із середньою дисперсією, для аналізу руд і мінералів – з високою дисперсією. При фотографічному методі реєстрації спектра для ідентифікації ліній застосовують спеціальні атласи спектра феруму, які слугують еталонами. Атлас містить у собі набір планшетів з фотографіями окремих ділянок спектра. Над спектром феруму нанесені реперні лінії, що відзначають положення аналітичних ліній окремих елементів.

Під час виконання аналізу на фотопластинку поруч зі спектром проби невідомого складу вдруковують спектр феруму і міліметрову шкалу, що полегшує



виділення необхідної ділянки спектра проби і феруму під час їх розшифровки на спектропроекторі (рис. 3.21) [10].



1 – об'єктив; 2 – фотопластинка; 3 – екран; 4 – планшет з ділянкою спектра феруму

Рис. 3.21. Принципова схема ідентифікації спектра

На екран поміщають планшет, що відповідає ділянці спроектованого спектра феруму, і проби, й поєднують спроектовані лінії феруму з ідентичними лініями спектра феруму на планшеті. Збіг ліній спектра проби з певними реперними лініями на планшеті вказує на можливу наявність того чи іншого елемента в пробі. Остаточне вирішення питання щодо наявності даного елемента в пробі можливе після ідентифікації його контрольних аналітичних ліній.

Напівкількісний АЕС-аналіз із візуальною реєстрацією в основному застосовується для аналізу сплавів. У цьому методі яскравість лінії аналізованої домішки порівнюють з яскравістю лінії основного елемента сплаву. Порівнювані лінії мають бути розташовані близько одна до одної. Якщо яскравості ліній приблизно рівні, приблизний вміст домішки визначають за таблицями, які заздалегідь складені для кожного сплаву. Наприклад, для оцінки вмісту хрому в легованих сталях, якщо інтенсивність лінії хрому за довжини хвилі $\lambda = 5208 \text{ \AA}$ дорівнює інтенсивності лінії феруму за $\lambda = 5202 \text{ \AA}$, то вміст хрому приблизно дорівнює 0,1 %, а якщо інтенсивності ліній хрому за $\lambda = 4646 \text{ \AA}$ і феруму за $\lambda = 4647 \text{ \AA}$ рівні, то вміст хрому становить приблизно 0,7–1,1 % [10].

Фотографічний метод ліній, що зникають, підходить для визначення невеликих концентрацій. Цей метод заснований на тому, що число ліній у спектрі елемента залежить від концентрації його в пробі. Наприклад, якщо вміст стануму в пробі близько 0,001 %, у спектрі проби є тільки слабка лінія стануму за $\lambda = 2839,4 \text{ \AA}$. За вмісту стануму на рівні 0,1 % у спектрі присутні лінії стануму з довжинами хвиль 2839,4; 3034,1 і 2426,4 $\text{\AA}$ і слабка лінія за $\lambda = 2421,7 \text{ \AA}$.

Фотографічний метод порівняння заснований на тому, що поряд зі спектром невідомої проби вдруковують спектри низки проб стандартів з відомим вмістом елемента, що визначається. Візуально порівнюють почорніння ліній проби і стандартів і, за відносної рівності інтенсивностей ліній, прирівнюють концентрацію елемента в пробі до концентрації його у відповідному стандарті.

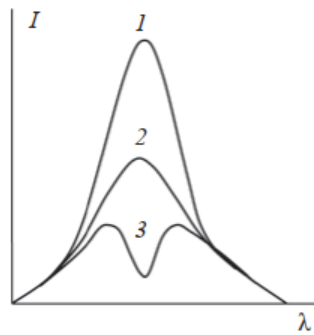
Кількісний АЕС-аналіз. Кількісний вміст елемента в пробі визначається за інтенсивністю його характеристичних спектральних ліній. Оскільки інтенсивність спектральної лінії (I) залежить від цілої низки важко контрольованих чинників, їх **врахування** знаходить вираження в емпіричному рівнянні Ломакіна–Шайбе [8]:

$$I = aC^b, \quad (3.39)$$

де C – концентрація елемента в плазмі джерела світла; a і b – постійні, що залежать від властивостей джерела збудження: швидкості надходження елемента з проби в хмару розряду (a), умов збудження і самопоглинання спектральних ліній (b).

Внаслідок просторового розширення збудженої плазми та існування градієнта температур всередині плазми відбувається зворотне поглинання випромінювання. Оскільки найбільш гарячою є центральна частина плазми, то поглинаються переважно центри ліній (рис. 3.22, лінія 2). У граничному випадку інтенсивність центру ліній стає нехтувано малою порівняно з інтенсивністю країв («крил») (рис. 3.22, лінія 3). Це явище називається *самоперетворенням* [9].





1 – типовий профіль; 2 – при самопоглинанні; 3 – при самооберненні

Рис. 3.22. Форма спектральної лінії

Самопоглинання спостерігається переважно при резонансних лініях. Оскільки концентрації в самій пробі і в плазмі, як правило, не збігаються, інтенсивність ліній пов'язують із концентрацією елемента в пробі за допомогою еталонів.

У кожному новому досліді умови збудження можуть змінюватися через коливання напруги мережі, зміни відстані між електродами та різного стану їх поверхні. Для компенсації змін, які можуть відбутися в процесі збудження та реєстрації спектра, використовують елемент порівняння – внутрішній стандарт. Вимірювання інтенсивності спектральних ліній елемента проводять відносно інтенсивності спектральних ліній внутрішнього стандарту. Внутрішнім стандартом може бути елемент основи проби або елемент, який вводять спеціально, якщо заздалегідь відомо, що його немає в зразку.

Для кількісного аналізу як аналітичні вибирають такі лінії, що мають найбільшу концентраційну чутливість у заданому інтервалі концентрацій. Потім для них підбирають такі лінії внутрішнього стандарту, які мають близький потенціал збудження з обраними лініями елемента що визначається, не сильно відрізняються за інтенсивністю і не мають накладання ліній інших елементів. Підібрана таким чином пара ліній називається гомологічною парою. На підставі рівняння Ломакіна–Шайбе можна написати [8]:

$$\frac{I_x = a C_x^b}{I_{cp} = a C_{cp}^b} = a' C_x^b \quad (3.40)$$

або в логарифмічній формі:



$$\lg \frac{I_x}{I_{cp}} = a' C_x^b + b \cdot \lg C_x. \quad (3.41)$$

Згідно з цим рівнянням гомологічної пари, зміна відносної інтенсивності спектральної лінії елемента відбувається, головним чином, за рахунок зміни його концентрації в хмарі розряду.

Фотографічна реєстрація спектра. Вплив випромінювання на пластинку характеризується густиною почорніння проявленого зображення, яка дорівнює логарифму відношення інтенсивності світла, що пройшло крізь прозоре місце емульсії фотопластинки (поза зображенням), до інтенсивності світла, що пройшло через почорнілий шар (у місці проявленого зображення). Щільність почорніння S на пластинку (H) [10]:

$$H = Et^p, \quad (3.42)$$

де E – освітленість пластинки, люкс, $E = kI$; I – інтенсивність випромінювання; t – тривалість експозиції; p – коефіцієнт Шварцшильда, який показує, що почорніння залежить від тривалості експозиції інакше, ніж від інтенсивності.

У такому разі:

$$H = kIt^p. \quad (3.43)$$

Фотоелектрична реєстрація спектра. Заснована на вимірюванні інтенсивності монохроматичного випромінювання спектральної лінії елемента і лінії порівняння за величиною фотоструму, багаторазово підсиленого в фотоелектричному помножувачі. Необхідну аналітичну лінію виділяють зі спектра за допомогою вихідної щілини і проєктують на фотокатод помножувача.

Фотоелектричні прилади з послідовною реєстрацією спектра називаються спектрометрами, а з одночасною реєстрацією спектральних ліній кількох елементів проби – квантометрами. Квантометри та спектрометри виготовляються у звичайному варіанті та у вакуумному. У вакуумній області спектра ($\lambda < 200$ нм) знаходяться більш чутливі лінії карбону, фосфору, сульфуру та інших елементів, і фіксується набагато менше ліній феруму, які заважають.

Фотоелектричні установки дають можливість виміряти відносні інтенсивності двох спектральних ліній. Між величиною електричного сигналу і концентрацією



елемента існує прямолінійний функціональний зв'язок, що встановлюється побудовою градуєвального графіка за відповідними еталонами. Точність визначення становить 2–3 %, тривалість визначення 1–2 хв [9].

Розрахункові методи кількісного АЕС-аналізу

1. *Метод трьох еталонів* – заснований на побудові градуєвального графіка відповідно до рівняння:

$$\Delta S = S_x - S_{\text{ср}} = A + B \lg C_x. \quad (3.44)$$

Для побудови графіка на пластині, крім спектра аналізованої проби, в аналогічних умовах фотографують спектри мінімум трьох еталонів, тобто трьох зразків речовини або матеріалу з точно відомим хімічним складом, аналогічним складу проби. Концентрація елемента в еталонах має змінюватися приблизно в однакову кількість разів і охоплювати інтервал, що деякою мірою перевищує інтервал концентрацій аналізованого елемента в пробах. Потім на мікрофотометрі вимірюють густини почорнінь спектральних ліній гомологічної пари для відповідних концентрацій C_x у пробі та C_1, C_2, C_3 в еталонах. За відносними почорніннями ΔS для еталонів і відповідними їм логарифмами концентрацій будують градуєвальний графік (рис. 3.23) і за відносним почорнінням спектральної лінії аналізованого елемента в пробі визначають його концентрацію [10].

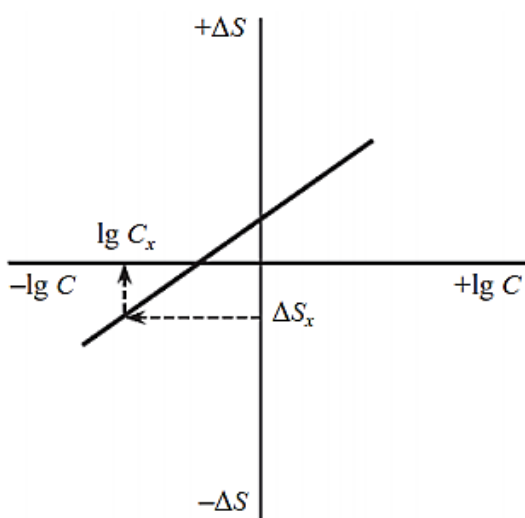


Рис. 3.23. Градуєвальний графік залежності $\Delta S - \lg C$



Фотографування спектрів на одній пластині виключає грубі помилки, пов'язані з джерелом світла, але спектри еталонів займають багато місця, а для їх фотографування потрібен додатковий час. Якщо інтенсивність спектральних ліній аналітичної пари однакова, то $\Delta S = 0$ і:

$$\lg C_0 = \lg \frac{a'}{B} = \text{const.} \quad (3.45)$$

Таким чином, точка з координатами $(\Delta S_0, \lg C_0)$ є постійною точкою на графіку. Наявність цієї точки дає змогу скоротити кількість еталонів під час переходу до іншої пластини. Для побудови графіка береться один еталон [10].

2. *Метод постійного графіка.* В області нормальних почорнінь градувальна пряма не залежатиме від контрастності пластини γ . Відповідно, можна записати:

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg \frac{I_x}{I_{\text{cp}}} = \lg a' + b \lg C_x. \quad (3.46)$$

Знайшовши значення $\lg \frac{I_x}{I_{\text{cp}}}$ для еталонів та зразків, будують графік у координатах $\lg \frac{I_x}{I_{\text{cp}}} - \lg C$. Його можна використовувати для аналізу однотипних зразків, сфотографованих на інших пластинках.

Графік сповзає, тому на кожній пластині рекомендується фотографувати один контрольний еталон. Якщо точка не лягає на графік, то через неї проводять пряму, паралельну «твердому» графіку.

3. *Метод добавок.* Градувальний графік у цьому методі будують з використанням штучних добавок елемента, що вводяться в пробу. Добавки вводять у вигляді тієї молекулярної сполуки, в якій аналізований елемент присутній у пробі. Будують графік у координатах $\lg \frac{I_x}{I_{\text{cp}}} - \lg C$ (рис. 3.24). За низьких концентрацій беруть числові значення відношень інтенсивностей і концентрацій, а не їх логарифми, тобто будують залежність у координатах $\frac{I_x}{I_{\text{cp}}} - C$.



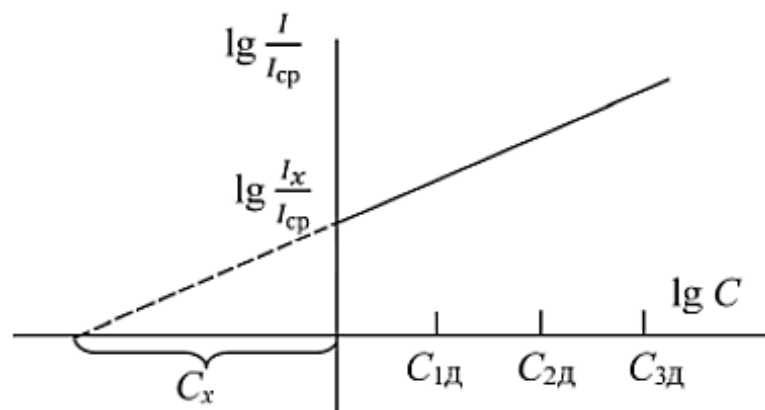


Рис. 3.24. Визначення концентрації методом добавок із побудовою графіка

3.4 Рентгеноспектральний аналіз

3.4.1 Збудження рентгенівського спектра

Рентгеноспектральний аналіз (РСА) елементного складу речовини ґрунтується на збудженні характеристичного рентгенівського випромінювання хімічних елементів, виділенні цього випромінювання і вимірюванні його інтенсивності. Характеристичний спектр випромінювання індивідуальний для кожного елемента, а його інтенсивність є функцією концентрації елемента. Спектр рентгенівського випромінювання знаходиться в ділянці довжин хвиль 0,01–100 нм, перекриваючись у короткохвильовій частині з γ -випромінюванням, а в довгохвильовій – з УФ-спектром. Практично найчастіше використовують довжини хвиль в діапазоні 0,04–1,80 нм [11].

У рамках РСА можна виділити 4 основні напрямки [11]:

- аналіз за первинними емісійними спектрами;
- аналіз за вторинними емісійними спектрами;
- аналіз за спектрами поглинання;
- аналіз за фото- і оже-елекtrонами.

За допомогою РСА можна розв'язувати завдання зі збільшення експресивності аналізу, розвитку прийомів дистанційного аналізу та автоматичного контролю технологічних процесів, створення нових способів локального аналізу. Діапазон



концентрацій, що визначаються, – від 10^{-4} – 10^{-2} % до 100 %. Похибка може бути доведена до 0,1–0,5 %.

Первинне рентгенівське випромінювання виникає під час бомбардування атомів твердого тіла зарядженими елементарними частинками (електронами, протонами), що мають велику енергію. Цю енергію електрон отримує в результаті прискорення в електростатичному полі великої напруженості. Як джерело первинного рентгенівського випромінювання використовується глибоко вакуумована рентгенівська трубка, в якій розжарена нитка катода виділяє електрони, що прискорюються в бік анода прикладеною до трубки напругою 10–70 кВ. [10]

Збудження рентгенівських променів бомбардуванням твердого тіла протонами і більш важкими іонами можливе за прискорення їх до високих енергій в електростатичних генераторах або циклотронах. Джерелами рентгенівського випромінювання є також деякі радіоактивні ізотопи, які або самі випускають рентгенівське випромінювання (^{55}Fe , ^{109}Cd), або викидають електрони, або α -частинки (^{210}Po), бомбардуючи якими тверде тіло, можна отримати рентгенівське випромінювання.

Електрон, що летить зі швидкістю v , під час удару об речовину відчуває різке гальмування, втрачаючи свою кінетичну енергію. Більша частина цієї енергії (p) витрачається на взаємодію з матеріалом речовини, перетворюючись на тепло, а решта енергії переходить в енергію електромагнітного випромінювання, довжина хвилі якого, залежно від енергії електрона, визначається рівнянням [10]:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{mv^2}{2} - p, \quad (3.47)$$

де h – стала Планка, Дж · с; c – швидкість світла у вакуумі, м/с; λ – довжина хвилі випромінювання, м; m – маса частинки, г.

Поява цього випромінювання пов'язана з відхиленням електрона, що летить, від початкового напрямку руху в результаті імпульсу тяжіння позитивно заряджених ядер атомів. За законами електродинаміки заряджена частинка під час зміни траєкторії руху втрачає частину енергії у вигляді електромагнітного випромінювання.



Оскільки кут відхилення коливається в широких межах (від 0 до 180°) і багато електронів багаторазово змінюють траєкторію руху (рис. 3.25), перш ніж витратять усю свою енергію, то випромінювання матиме суцільний набір довжин хвиль, обмежених з боку короткохвильової частини цілком певною довжиною хвилі λ_{min} , що визначається з максимальної кінетичної енергії електрона [11].

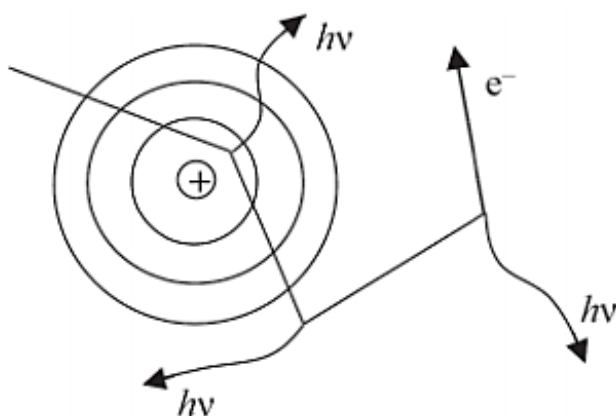


Рис. 3.25. Схема руху електрона і виникнення гальмівного випромінювання

Якщо $p \ll \frac{mv^2}{2}$ і кінетична енергія переходить в електромагнітне випромінювання при одиничному ударі, то:

$$\frac{hc}{\lambda_{min}} = \frac{mv^2}{2} = q_e U, \quad (3.48)$$

де U – напруга на трубці, В; q_e – заряд електрона, що дорівнює $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Після підстановки у формулу відповідних значень сталої Планка, швидкості світла, заряду електрона і переведення джоулів у вольт-кулони ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot \text{Кл}$) отримуємо формулу Дюана - Гента:

$$\lambda_{min} = \frac{1240}{U} \text{ нм}. \quad (3.49)$$

Цей вид рентгенівського випромінювання називається гальмівним або суцільним рентгенівським спектром. Максимум інтенсивності гальмівного спектра припадає на ділянку з $\lambda_{max} = 1,5 \lambda_{min}$ [12].

Енергія, що визначається площею під кривою, зростає при збільшенні порядкового номера елемента, що використовується як матеріал антикатада рентгенівської трубки, і напруги, що додається до неї (рис. 3.26).

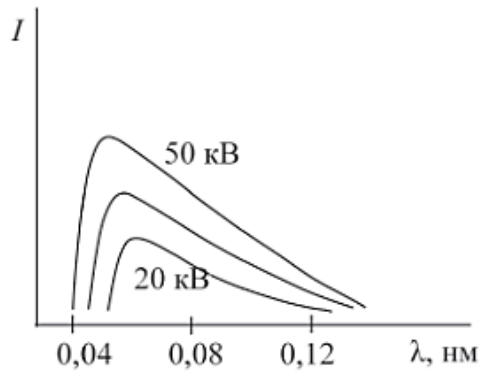


Рис. 3.26. Гальмівний рентгенівський спектр

Виникнення характеристичного рентгенівського спектра пов'язане з тією частиною енергії електрона, яка витрачається на взаємодію з речовиною (матеріалом анода трубки). При поступовому зростанні напруги, що подається на трубку, кінетична енергія електрона зростає, не викликаючи якісної зміни спектра. Але при певній напрузі вид спектра різко змінюється. З'являються різкі максимуми інтенсивного випромінювання, що відповідають лініям характеристичного спектра (рис. 3.27). Напруга, при якій з'являються такі лінії, називається *потенціалом збудження*. Цієї напруги енергії електронів, що летять, достатньо для вибивання електронів з внутрішніх оболонок атома речовини [12].

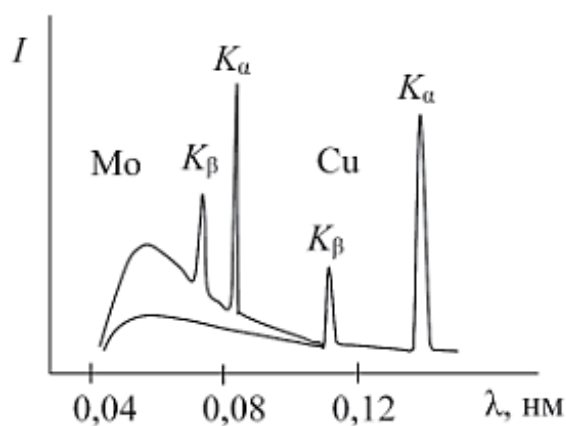


Рис. 3.27. Характеристичні спектри K -серій молібдену і купруму на гальмівному спектрі

Мінімальні потенціали збудження для деяких елементів наведено у таблиці 3.2.



Таблиця 3.2 – Мінімальні потенціали збудження

Порядковий номер елемента	Елемент	$E_{\text{збуд. min, eV}}$			
		K	L_1	L_2	L_3
11	Na	1,0			
26	Fe	7,1	0,8		
40	Zr	18,0	2,5		
50	Sn	29,2	4,4	4,1	3,9
70	Yb	61,3	10,5	10,0	8,9
90	Th	109,6	20,5	19,7	16,3

Енергетичні рівні атома класифікуються як K , L , M , N , Q тощо. Абсолютна енергія електронів зростає від ядра, тобто від K -рівня до Q -рівня, а енергія зв'язку з ядром, навпаки, зростає від Q -рівня до K -рівня. Будь-яка замкнута система прагне до мінімуму енергії [12].

Якщо вибити електрон з K -рівня, то вакансію («дірку»), що з'явилася, з меншою енергією руху електрона, займають електрони більш віддалених рівнів, виділяючи надлишок енергії у вигляді кванта електромагнітного випромінювання. Оскільки енергетичні стани електронів на кожному рівні цілком визначені, то в результаті переходу електрона виділяється енергія випромінювання певної частоти. Електронні переходи класифікують за рівнем, на який електрони переходять (рис. 3.28).

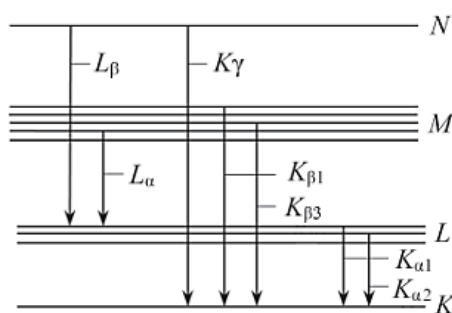


Рис. 3.28. Схема електронних переходів характерного рентгенівського спектра

Наприклад, K -серія характеризується переходом на K -рівень, L -серія – переходами на L -рівень. Усі лінії серій виникають одночасно. Для переходів усередині серії застосовують індекси: α , β , γ . Усі переходи електронів, що характеризуються зміною головного квантового числа на одиницю, класифікуються як α -переходи, на два – β -переходи, на три – γ -переходи [11].

У електронів, що перебувають на одній орбіталі – різні магнітні квантові числа, і електрони перебуватимуть на різних підрівнях одного й того самого рівня. Це враховується цифровими індексами. Але не всі переходи дозволені, багато з них малоймовірні. Найбільш імовірний перехід із ближнього рівня. Так, наприклад, енергія випромінювання K_α -переходу менша, ніж K_β -переходу, але α -переходів буде багато більше, а інтенсивність випромінювання α -лінії виявиться найбільшою. Співвідношення між відносними інтенсивностями ліній K -серії характеризується приблизно як $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 4 : 2 : 1$.

Зв'язок частоти випромінювання з певним елементом описується законом Мозлі:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.50)$$

де R – константа Рідберга; Z – порядковий номер елемента; σ – постійна екранування для даного елемента; n_1 і n_2 – головні квантові числа ($n_1 < n_2$).

Для ліній K -серії частота випромінювання дорівнює:

$$\nu = 0,248 \cdot 10^{16} (Z - 1)^2. \quad (3.51)$$

3.4.2 Рентгенівська флуоресценція

Якщо речовину опромінювати не потоком електронів, а потоком рентгенівських променів, то виникне вторинне рентгенівське випромінювання – рентгенівська флуоресценція. Флуоресцентне випромінювання складається тільки з характеристичного випромінювання і не містить гальмівного випромінювання, оскільки фотон не заряджений. У загальному випадку під час проходження рентгенівського випромінювання крізь речовину відбувається розсіювання і поглинання цього випромінювання. Під час розсіювання фотони змінюють

напрямок свого руху з частковою передачею енергії (некогерентне розсіювання) і без зміни частоти випромінювання (когерентне розсіювання).

Під час поглинання фотони віддають атому свою енергію і повністю зникають, але з атома виділяється фотоелектрон, який отримав цю енергію, а у внутрішній оболонці атома утворюється вакансія [11].

Заповнення цієї вакансії більш віддаленим від ядра електроном може супроводжуватися випусканням фотона характеристичного флуоресцентного рентгенівського випромінювання (радіаційний перехід) або ж викиданням з атома ще одного електрона й утворенням ще однієї вакансії (безрадіаційний або оже-перехід). Такий перехід не супроводжується флуоресцентним рентгенівським випромінюванням. Нижче представлена схема цього двоступеневого процесу:



Відношення числа атомів, що здійснили радіаційний перехід на будь-якому i -му рівні, до загальної кількості атомів, у яких «викинуто» електрон із цього рівня, характеризує вихід флуоресценції i -го рівня. Вихід флуоресценції (W_k) зростає зі зростанням атомного номера елемента і глибиною оболонки. Так, для K -оболонки елементів з № 20–80 вихід флуоресценції W_k зростає від 0,13 до 0,95, а для L -оболонки цих же елементів – від 0,01 до 0,38. Випромінювання флуоресценції особливо інтенсивне в тому випадку, коли власне випромінювання рентгенівської трубки має довжину хвилі, близьку до краю поглинання елемента, що визначається.

Для диспергування рентгенівських променів дифракційні ґратки і призми не підходять, оскільки рентгенівські промені проходять крізь них, не заломлюючись. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання порівняна з розмірами кристалічної ґратки, тому для розкладання рентгенівських променів використовують кристали кварцу, кальциту, топазу, флюориту, слюди, гіпсу, фториду літію тощо [11].

Елементарна комірка кристала повторює себе багаторазово, тому в кристалі є цілий набір паралельних площин, розташованих одна від одної на чітко визначеній відстані d (рис. 3.29).



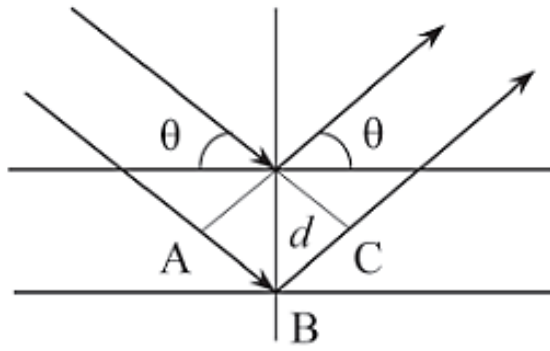


Рис. 3.29. Дифракція рентгенівських променів

Рентгенівський промінь, потрапляючи на кристал під кутом θ , відбивається від площин кристала під таким самим кутом. Якщо один промінь відіб'ється від першої площини, а другий – від другої, то за однакової довжини хвилі відбудеться їх посилення, а інші промені будуть послаблюватися. Таким чином отримується дифракційна картина. Умови дифракції описуються рівнянням Вульфа–Брегга:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (3.54)$$

де n – порядок відображення, ціле число, що вказує, скільки довжин хвиль укладається в різниці ходу променів ($n \lambda = |AB| + |BC|$); λ – довжина хвилі, нм, Å; d – міжплощинна відстань, нм, Å [12].

В одному порядку відображення зі зростанням λ зростає і кут θ . Змінюючи кут, можна спостерігати максимальне відображення різних довжин хвиль. У реальних умовах кут θ змінюється від 5° до 75° , і, оскільки $\sin \theta \leq 1$, то довжина хвилі λ реєструється в межах $(0,15-1,9) d$.

Кристали, на яких відбувається дифракція рентгенівських променів, називають кристал-аналізаторами. До них висуваються дві основні вимоги: вони повинні мати високу світлосилу і прийнятну роздільну здатність. Роздільна здатність тим вища, чим менша міжплощинна відстань. Світлосила характеризується інтегральним відбиттям R , фізичний сенс якого – відношення повної енергії дифрагованого випромінювання до енергії падаючого ізотропного (рівномірного за інтенсивністю в усіх напрямках) випромінювання [12].

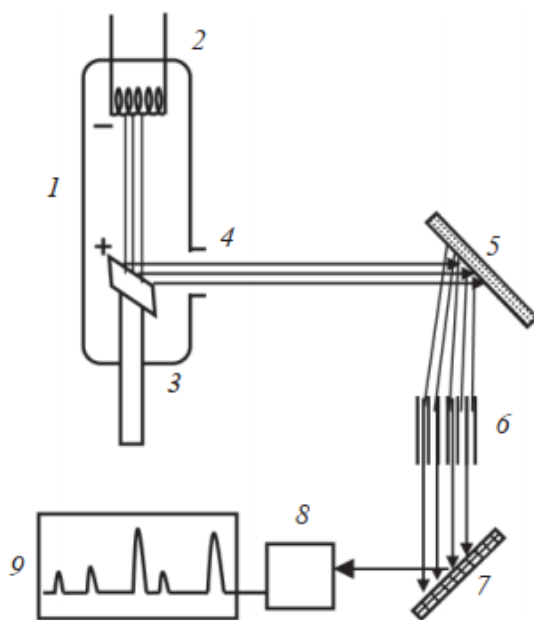


3.4.3 Принципова схема установки для рентгеноструктурного фазового аналізу

Основними елементами рентгенівського спектрометра (рис. 3.30) є [13]:

- джерело збудження спектра – рентгенівська трубка високої енергії;
- система виділення характеристичного рентгенівського випромінювання – коліматор і кристал-аналізатор;
- система вимірювання та реєстрації інтенсивності ліній (зокрема й інтегральної) – лічильники рентгенівських квантів.

Рентгенівська трубка, призначена для рентген-флуоресцентного аналізу, характеризується енергетичним виходом, чистотою спектра і стабільністю випромінювання. Напруга на трубці становить 30–60 кВ, вакуум сягає 10^{-4} – 10^{-6} мм рт. ст. Анод трубки виготовляється з вольфраму, молібдену, купруму, хрому, ренію тощо. Для аналізу легких елементів використовується хромовий анод, для важких елементів – вольфрамовий. Дзеркало анода ретельно полірується. Вікно трубки виготовляється з ультратонкої берилієвої фольги.



- 1 – рентгенівська трубка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – вікно; 5 – зразок;
6 – коліматор Соллера; 7 – кристал-аналізатор; 8 – детектор;
9 – реєструвальний пристрій

Рис. 3.30. Схема рентгеноспектральної установки

Для створення паралельного пучка випромінювання застосовується коліматор, що складається з набору паралельних пластинок, виготовлених із молібденової або нікелевої фольги товщиною 0,05 мм і довжиною 100 мм. Відстань між пластинками 0,125–0,5 мм. Збільшення ступеня колімації сприяє утворенню різких ліній і збільшенню відношення сигнал / фон, незважаючи на загальне зменшення інтенсивності. Залишкова розбіжність променів становить $(0,1-0,5)^\circ$.

Для розкладання рентгенівських променів у спектр і одночасного їх фокусування використовують кристал-аналізatori з різних матеріалів. Довжини хвиль реєструють у межах $0,175 d < \lambda < 1,9 d$. Наприклад, для кварцу – в межах 0,047–0,596 нм, для літій фториду – в межах 0,050–0,765 нм [13].

Приймачами рентгенівського випромінювання слугують *лічильники Гейгера*, пропорційні та сцинтиляційні лічильники з фотоелектричним помножувачем (ФЕП). *Лічильник Гейгера* має високу стабільність і «дуже низький» фоном, тому особливо зручний для виявлення низьких концентрацій. Також перевагою є простота електронної схеми. Найбільш серйозний недолік – обмежена швидкість лічби імпульсів. *Пропорційний лічильник* багато в чому аналогічний лічильнику Гейгера. У *сцинтиляційних лічильниках* люмінесцентні кристали з фосфору, цезій йодиду або натрій йодиду, що активовані талієм, перетворюють рентгенівське випромінювання у видиме світло, яке, у свою чергу, перетворюється ФЕП в електричні імпульси. Ефективність сцинтиляційних лічильників набагато більша, ніж газових лічильників, до яких належать пропорційні лічильники і лічильники Гейгера, тому сцинтиляційні лічильники знайшли найбільш широке застосування.

На рисунку 3.31 наведено зовнішній вигляд рентгенівського дифрактометра MAXIMA X XRD-7000 (ТМ «SHIMADZU», Японія).

Рентгенівський дифрактометр MAXIMA X XRD-7000 – прилад з високоточним вертикальним θ – θ гоніометром призначений для аналізу різних зразків, в тому числі і відносно великих (діаметром до 350 мм і товщиною до 190 мм). Конструкційне рішення, що застосовується в дифрактометрі, дозволяє проводити автоматичне картування напруження всього зразку діаметром до 350 мм. Будь-яка точка з вибірки



може бути використана для вимірювання. Набір CCD-камер дозволяє підтвердити положення вимірювання на екрані [13].



Рис. 3.31. зовнішній вигляд рентгенівського дифрактометра
MAXIMA X XRD-7000 (ТМ «SHIMADZU», Японія)

Особливості рентгенівського дифрактометра MAXIMA X XRD-7000:

- система полікапілярної оптики, яка забезпечує паралельний рентгенівський пучок високої інтенсивності та принципове покращення співвідношення сигнал / шум;

- проти-монохроматор для зниження фону;

- автономна система водяного охолодження;

- прецизійне визначення параметрів ґратки, визначення залишкового аустеніту, розрахунок ступеня кристалічності, визначення розмірів кристалітів, аналіз напруженості і текстур, програмне забезпечення Rietveld [13].

- якісний та кількісний аналіз із використанням бази даних PDF-2 та PDF-4.

Області застосування рентгенівського дифрактометра MAXIMA X XRD-7000:

- *чорні метали* (якісний аналіз сталі та чавуну, вимірювання вмісту аустеніту, аналіз тертя та зносу зразків, оцінка покриття та текстури, вимірювання плівок та



залишкового напруження);

- *кольорові метали* (якісний аналіз сплавів купруму, цинку, алюмінію і т.д., оксидів та нітридів, орієнтаційні вимірювання зразків фольги, якісний аналіз покриттів, оцінка текстури прокатоного матеріалу, вимірювання залишкового напруження);

- *хімікати, каталізатори* (якісний та кількісний аналіз органічних та неорганічних основних речовин та домішок, вимірювання розміру кристалів для перевірки кінцевого продукту);

- *матеріали для електроніки* (вивчення процесів корозії та адгезії на поверхні контактів, вимірювання напруги в конструкційних деталях, якісний аналіз та орієнтаційні вимірювання тонкоплівкових покриттів електронних матеріалів, магнітних головок і електронних елементів).

- *машино- та автомобілебудування* (якісний аналіз інструментальних сталей, різноманітних покриттів, вимірювання залишкового напруження, дослідження каталізаторів вихлопних газів);

- *фармацевтичні препарати* (якісний аналіз сировини, ідентифікація домішок, аналіз кристалічного поліморфізму та зміни ступеня кристалічності, контроль якості під час виробництва);

- *кераміка, вогнетривкі матеріали* (аналіз сировини та кінцевих продуктів, контроль фазового складу в процесі термообробки, якісний та кількісний аналіз клінкеру і цементу, орієнтаційні вимірювання тонкоплівкових шарів, утворених на поверхні скла).

- *будівельні матеріали* (якісний та кількісний аналіз азбесту та інших будівельних матеріалів).

- *викопні ресурси* (якісний аналіз сировини та ідентифікація домішок, оцінка якості вуглецевих матеріалів, оцінка каталізаторів при нафтопереробці, якісний та кількісний аналіз азбестових мінералів).

- *об'єкти навколишнього середовища, відходи* (якісний та кількісний аналіз пилу, промислових відходів, золи і шлаку).



Використання додаткового устаткування до рентгенівського дифрактометра MAXIMA X XRD-7000 дозволяє значно розширити сфери його застосування в галузі рентгеноструктурного аналізу.

На рисунку 3.32 представлено зовнішній вигляд мультиполосного кремнієвого детектора OneSight, який дозволяє проводити дослідження з високою швидкістю та чутливістю. Він збільшує швидкодію в 100 разів у порівнянні зі звичайним сцинтиляційним детектором та дозволяє також проводити вимірювання в широкому діапазоні кутів без сканування гоніометром (вимірювачем кутів падіння та відображення рентгенівського променю), що значно підвищує продуктивність.



Рис. 3.32. зовнішній вигляд мультиполосного кремнієвого детектора OneSight

На рисунку 3.33 зображено столик для обертання зразка RS-1001, який виконує площинні обертання зразка в поєднанні з коливанням довкола осі (θ) гоніометра, для мінімізації дисперсії інтенсивностей дифракційної картини, що відноситься до кристалічної орієнтації зразка, і тим самим підвищує точність більшості типів кількісного аналізу [13].





Рис. 3.33. Столик для обертання зразка RS-1001

На рисунку 3.34 показано 5-позиційний автоматичний замінювач зразків ASC-1001, що використовується для автоматичної подачі зразків. Приставка виконує обертання зразків навколо осі відліку гоніометра (θ), що мінімізує розсіювання інтенсивності дифракційної картини, викликаного кристалічною орієнтацією зразка.



Рис. 3.34. 5-позиційний автоматичний замінювач зразків ASC-1001

Високотемпературна приставка НА-1001 (рис. 3.35) використовується для виконання рентгенографічних вимірювань під час нагрівання зразку для дослідження перетворень кристалічної структури під дією температури. Вимірювання можуть виконуватись за температури до 1500 °C на повітрі, в інертній атмосфері та у вакуумі [13].





Рис. 3.35. Високотемпературна приставка НА-1001

3.4.4 Підготовка зразка до рентгеноструктурного аналізу

Для отримання рентгенограм прийнятної якості необхідно ретельно готувати зразки для зйомки. Найпоширенішим методом зйомки є метод порошку, за яким зразок є полікристалічним тілом, отриманим із тонко подрібненого порошку. Для зйомки на фотоплівці порошок наноситься на нитку або набивається в капіляр діаметром 0,7 мм [11].

Для зйомки дифрактограм (рентгенограм на самописець) порошок насипають і фіксують у заглибленні спеціальної кювети з кварцового скла; якщо для фіксації недостатньо простого притискання, застосовують органічні клеї (БФ, цапонлак тощо, а також звичайні технічні масла). Крім того, порошок можна спресувати у вигляді таблетки діаметром до 25 мм або застосувати для зйомки плоский зразок у твердому вигляді.

Важливим фактором, що визначає чутливість методу, є розмір кристалів досліджуваної речовини. Тому слід звернути увагу на ретельність розтирання порошку, оскільки порошок, що складається з великих кристалів, дає нечіткі рентгенограми низької інтенсивності. Розтирати порошок слід в агатовій ступці агатовим товкачем (для уникнення забруднення проби) до проходження через сито з розміром отворів 63 мкм. Оптимальний розмір кристалів – близько 5–10 мкм. Водночас у деяких випадках не можна сильно перетирати пробу, оскільки сильний вплив (особливо тиском) призводить до порушення кристалічної структури препарату, появи напружень у кристалах (а отже, до погіршення якості

рентгенограми). В деяких випадках при розтиранні проби відбувається поліморфне перетворення. Це явище можна використовувати при дослідженні стабільності матеріалів. Проте, слід також мати на увазі, що якщо розмір кристалів є меншим 0,1 мкм, то інтерференційні лінії можуть бути розмиті; і за малої кількості фази її лінії можуть зливатися з фоном [11].

3.4.5 Аналітичне застосування рентгеноструктурного фазового аналізу

Рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА) підходить для якісного та кількісного аналізу всіх елементів, починаючи з Na. Цим методом можна аналізувати монолітні або порошкоподібні тверді проби, рідкі речовини та іноді гази. Розчини безпосередньо наливають у кювети або випарюють на підкладці з фільтрувального паперу, або елемент, що визначається, осаджують із розчину з будь-яким колектором. Відфільтрований і висушений осад пресують у таблетки. Металеві зразки обробляють на токарному верстаті до відповідного розміру або пробу відливають у готовому вигляді. Поверхню ретельно травлять і полірують. Неоднорідні тверді проби гомогенізують розчиненням у кислоті, воді, органічних розчинниках. Порошкоподібні проби сплавляють із бурою або змішують із Li_2CO_3 і крохмалем. У деяких випадках до порошкової проби додають 9-кратну кількість кухонної солі та води, отриману суспензію наносять тонким шаром на фільтрувальний папір. Таким чином, кожную пробу, незалежно від її форми та розмірів, можна проаналізувати без руйнування зразка [12].

Якісний РСФА. В основі якісного РСФА лежить *закон Мозлі*, що пов'язує частоту ліній характеристичного спектра з атомним номером елемента.

У кристал-дифракційному методі РСФА довжина хвилі пов'язана з кутом дифракції рівнянням Вульфа–Брегга (див. рівняння 3.55). Градування приладу при скануванні спектра проводиться в кутах θ або довжинах хвиль.

Для часткового якісного аналізу, коли потрібно перевірити наявність певних елементів за їх довжиною хвилі та параметрами кристал-аналізатора, розраховують положення детектора для фіксування даної лінії [12].



Приклад. Необхідно визначити наявність кремнію в пробі. Для Si: $\lambda_{K\alpha_1, \alpha_2} = 0,710$ нм при $n = 1$. Кристал-аналізатор – слюда, для неї $2d = 1,988$ нм. Згідно рівняння Вульфа–Брегга:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{0,710}{1,988} = 0,357 \quad (\theta = 20^\circ 55'). \quad (3.55)$$

Якщо в процесі сканування спектра за такого кута з'явиться спектральна лінія, це означає, що кремній у пробі присутній. При повному якісному аналізі спочатку отримують рентгенівський спектр у всьому інтервалі кутів ковзання $\theta = (5-75)^\circ$.

Для ідентифікації окремих елементів насамперед знаходять найінтенсивніші лінії, що відповідають K_α - або L_α -переходам виявленого елемента. Потім систематично відшуковують інші лінії цих елементів, які мають відрізнятися відповідними співвідношеннями інтенсивностей і бути більш короткохвильовими. Під час ідентифікації корисно мати порівняльні діаграми спектрів чистих елементів. Слід мати на увазі, що поряд зі спектром матеріалу проби можуть з'являтися додаткові лінії, що відповідають матеріалу рентгенівської трубки, коліматора або захисного екрана (Fe, Cu, Mo, Pb). Ідентифікація ліній може ускладнюватися і порушенням співвідношення інтенсивностей α - і β -ліній однієї серії. Якщо край поглинання супутнього елемента лежить між K_α - і K_β -лініями елемента, то інтенсивність K_α -лінії не змінюється, а інтенсивність K_β -лінії сильно послаблюється, і співвідношення $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 4 : 2 : 1$ не буде виконуватися.

Кількісний РСФА заснований на залежності інтенсивності характеристичних ліній рентгенівського спектра від концентрації елементів у пробі. Але інтенсивність флуоресценції елемента, що визначається, залежить також від природи та вмісту супутніх елементів і від товщини проби. Якщо проба представлена у вигляді дуже тонкої плівки, складається з одного елемента і опромінюється поліхроматичним рентгенівським випромінюванням, то в цих умовах інтенсивність характеристичного флуоресцентного випромінювання пропорційна числу випромінюючих атомів і, отже, товщині плівки. У міру її збільшення інтенсивність випромінювання збільшується, але швидкість збільшення безперервно знижується. Нарешті, коли товщина плівки перевищить критичне значення, інтенсивність



характеристичного випромінювання стане постійною. Випромінювання хоча і збуджується всередині зразка, але внаслідок абсорбції не досягає приймача випромінювання. При товщині проби більшої за критичну, проявляється вплив основи проби (наповнювача) – це так званий матричний ефект. Основа проби може збільшувати або зменшувати інтенсивність характеристичної лінії елемента.

Так, лінія NiK_{α} мало поглинається нікелем і кобальтом і сильно поглинається ферумом. З цієї причини інтенсивність лінії FeK_{α} значно збільшується (рис. 3.36). Якщо край смуги поглинання супутнього елемента розташований близько до характеристичної лінії випромінювання елемента і знаходиться на довгохвильовій стороні стосовно цієї лінії, то це може призвести до інтенсивного поглинання випромінювання елемента. У цьому випадку (рис. 3.36) випромінювання NiK_{α} інтенсивно поглинається ферумом [13].

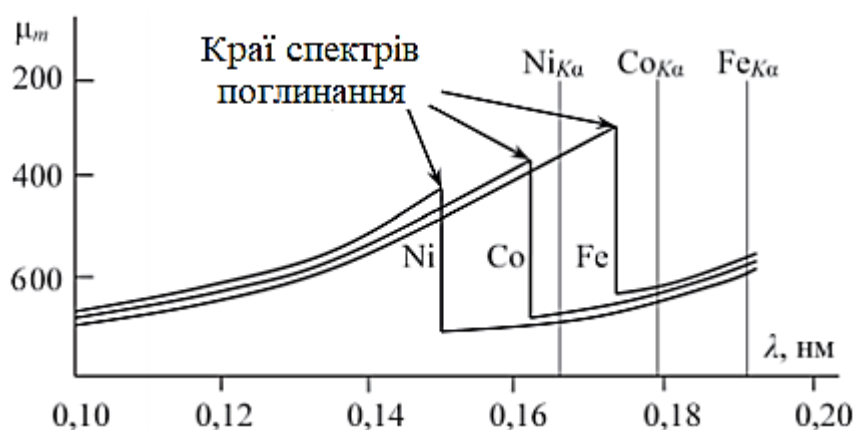


Рис. 3.36. Ілюстрація ефектів поглинання та збільшення інтенсивності ліній перехідних елементів Ni, Co, Fe

3.4.6 Безкристальний рентгеноструктурний фазовий аналіз

Безкристальний (бездисперсійний) РСФА заснований на особливостях поглинання рентгенівського випромінювання речовиною. Розрізняють три методи визначення [12]:

- метод диференціальних фільтрів;



- метод диференціального детектора;
- метод енергетичної дисперсії.

Зупинимося на перших двох методах.

У методі диференціальних фільтрів для виділення необхідної лінії рентгенівського спектра використовують два фільтри, що являють собою тонкі плівкові шари речовин, які вибірково поглинають рентгенівське випромінювання. Фільтри підбирають з різних елементів, зазвичай сусідніх із досліджуваним. Товщини фільтрів мають бути такими, щоб оптичні їх густини були рівні або близькі в усьому діапазоні енергій, крім інтервалу між краями поглинання. Інтервал визначає ширину пропускання. Масові коефіцієнти ослаблення (μ_m) повинні бути однаковими. За дотримання цих умов фільтри вважаються збалансованими. Схему виділення лінії характеристичного випромінювання досліджуваного елемента представлено на рисунках 3.37, 3.38 [12].

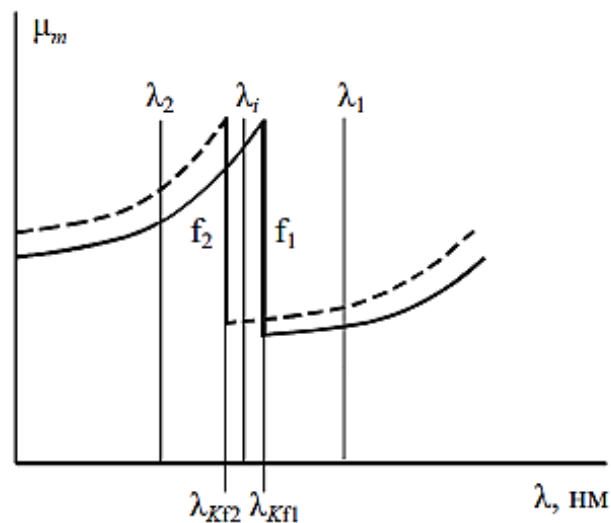
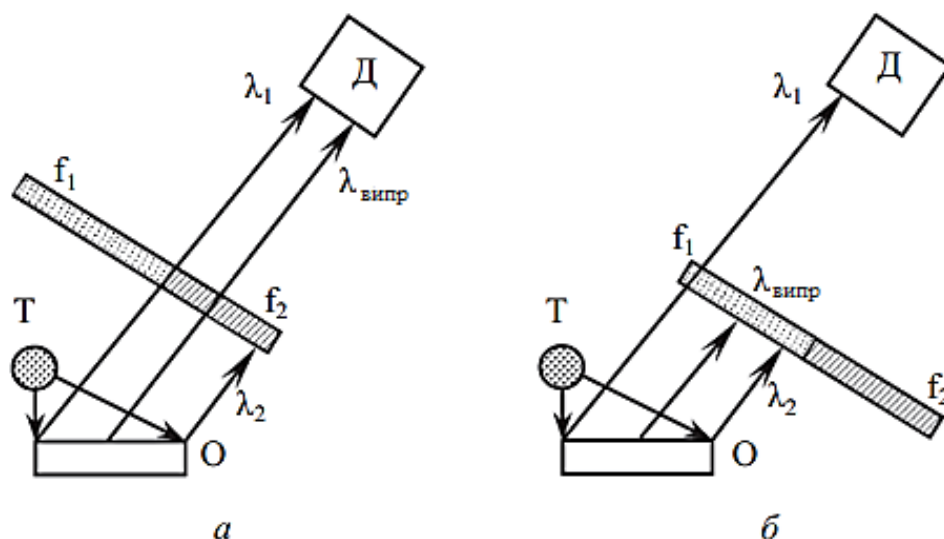


Рис. 3.37. Виділення смуги пропускання характеристичного випромінювання збалансованими фільтрами





Т – рентгенівська трубка; О – аналізований зразок; Д – приймач випромінювання;
 f_1 і f_2 – фільтри

Рис. 3.38. Схема аналізатора на основі диференціальних фільтрів: *а* – з повним пропусканням відображеного випромінювання; *б* – з частковим пропусканням відображеного випромінювання

Довжина хвилі K -краю поглинання фільтра 1 (λ_{kf1}) дещо більша, ніж довжина хвилі характеристичного випромінювання досліджуваного елемента (λ_i), а довжина хвилі K -краю поглинання фільтра 2 (λ_{kf2}) лежить у більш короткохвильовій області, ніж досліджувана [13].

Ширина пропускання визначається різницею ($\lambda_{kf1} - \lambda_{kf2}$). Підставляючи під потік випромінювання фільтр f_2 , пропускають промені λ_1 і λ_i , тобто більш довгохвильові, ніж λ_{kf2} . Інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь фільтр f_2 , дорівнюватиме (рис. 3.38, а):

$$I_{f_2} = I_{\lambda_1} + I_{\lambda_i}. \quad (3.56)$$

Фільтр f_1 , у свою чергу, пропустить випромінювання з довжиною хвилі λ_1 (рис. 3.38, б), і його випромінювання дорівнює:

$$I_{f_1} = I_{\lambda_1}. \quad (3.57)$$

Таким чином, інтенсивність випромінювання характеристичної лінії досліджуваного елемента дорівнює:

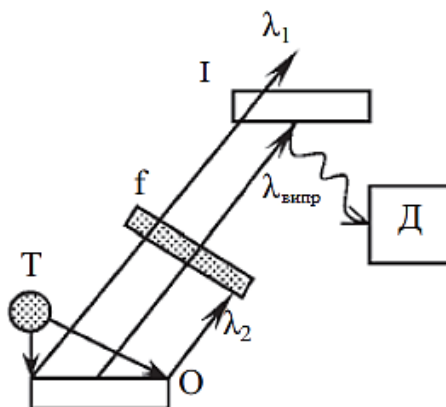
$$I_{\lambda_i} = I_{f_2} - I_{f_1}. \quad (3.58)$$

Недоліками методу диференціальних фільтрів є [11]:

- труднощі отримання досить вузької смуги пропускання;
- велика похибка аналізу, оскільки результат вимірювання представляє відносно малу різницю двох великих величин;
- складність балансування фільтрів.

Принцип роботи в *методі диференціального детектора* зводиться до того, що характеристичне випромінювання досліджуваного елемента, отримане при опроміненні проби первинним рентгенівським випромінюванням, проходить крізь фільтр, що поглинає більш короткохвильове випромінювання, ніж аналізоване. А аналізоване випромінювання з довжиною хвилі λ_i поглинається випромінювачем. Схема аналізатора на основі диференціального детектора представлена на рисунку 3.39.

Енергія краю поглинання випромінювача K_1 (рис. 3.40) дещо менша енергії кванта аналізованої лінії, тому вона поглинається випромінювачем, збуджуючи в ньому флуоресценцію, що реєструється детектором. Інтенсивність вторинної флуоресценції пропорційна інтенсивності аналізованої лінії. Усі інші випромінювання з довжинами хвиль, більшими, ніж довжина хвилі краю поглинання випромінювача, проходять крізь випромінювач, не збуджуючи флуоресценцію [12].



Т – рентгенівська трубка; О – аналізований зразок; f – фільтр;

І – випромінювач; Д – детектор; $\lambda_{\text{випр}}$ – характеристична лінія

вторинної флуоресценції випромінювача

Рис. 3.39. Схема аналізатора на основі диференціального детектора

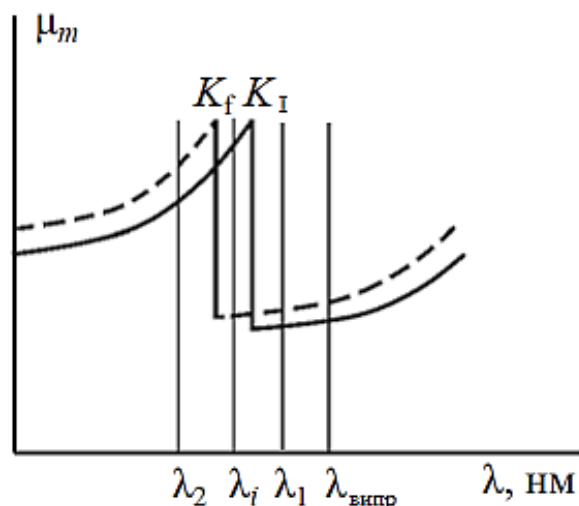


Рис. 3.40. Виділення смуги пропускання характеристичного випромінювання у методі диференціального детектора

Диференціальний детектор дає змогу отримати більш вузьку смугу пропускання, ніж диференціальні фільтри, забезпечуючи більшу селективність ліній рентгенівського спектра проби. Для визначення концентрації елементів в аналізованих пробах застосовують метод градуювального графіка. У аналізі матеріалів складного вмісту використовують рівняння зв'язку, степеневі ряди (поліноми), що враховують взаємовплив елементів. Ці рівняння розраховують заздалегідь. Кількість одночасно визначених елементів в одній пробі залежить від кількості диференціальних детекторів, встановлених у рентгеноспектральному аналізаторі. Для кожного досліджуваного елемента необхідний свій диференціальний детектор [13].

3.5 Активаційний аналіз

Активаційний аналіз належить до методів визначення елементного складу речовини, що ґрунтуються на проведенні різних ядерних реакцій. Він є одним із найбільш високочутливих методів. Визначатися можуть як основні компоненти, так і домішки при концентраціях 10^{-4} – 10^{-9} %, й іноді до 10–12 %. У цьому методі аналізований об'єкт попередньо піддають опроміненню ядерними частинками або досить жорсткими γ -променями. До числа ядерних частинок, що використовуються

в роботах з активаційного аналізу, входять нейтрони, заряджені частинки – протони, дейтрони, тритони, α -частинки. В результаті ядерних реакцій в зразку утворюються радіоактивні ізотопи; їх кількість пропорційна кількості їх стабільних попередників, що є мірою кількості елемента, якому належить стабільний ізотоп. У природі зустрічаються 20 елементів у вигляді моноізоотопів (Be, F, Na, Al, P, Mn, Co, I, Au, Bi, Sc, As, Y, Nb, Ro, Cs, Pr, Th, Ho, Tm). Інші стабільні елементи зустрічаються у вигляді суміші двох і більше стабільних ізотопів. Для більшості елементів найбільш чутливим або найбільш зручним методом аналізу є використання теплових нейтронів у якості бомбардувальних частинок, оскільки більшість елементів мають високі значення ізотопного ефективного перерізу σ для реакції на теплових нейтронах (n, γ). У цьому методі доступні дуже високі густини потоку теплових нейтронів (10^{13} – 10^{14} нейтрон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)), особливо в ядерних реакторах. При бомбардуванні речовини ядерними частинками (нейтронами) швидкість утворення ізотопів підпорядковується рівнянню [11]:

$$\frac{dN^*}{dt} = -\frac{dN}{dt} = N\sigma\phi, \quad (3.59)$$

де N – число ядер елемента розглянутого типу; N^* – число ядер ізотопу, що утворюється (розглянутого типу); ϕ – потік бомбардувальних частинок, що потрапляють на зразок (частинок/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)); σ – ізотопний ефективний переріз для даної ядерної реакції (см^2), що характеризує ймовірність перебігу ядерної реакції.

Основними джерелами нейтронів під час аналізу є ядерні реактори з високим потоком нейтронів і дейтронні або електронні прискорювачі, що дають середні потоки нейтронів – (10^8 – 10^{11}) нейтрон/с. Для вимірювання радіоактивності в більшості випадків використовують багатоканальні γ -спектрометри [11].

Приготування зразків і еталонів для аналізу зазвичай зводиться до зважування проби в невеликих поліетиленових бюксах та їх запаювання при нагріванні. Маса зразка коливається від кількох міліграмів до десятків грамів. Як еталони використовують стандартні водні розчини елементів, приготовані з чистих сполук. Зразки та еталони поміщають у камери для опромінення і після опромінення протягом заданого часу витягають із нейтронного джерела для визначення їх активності. Для обчислення результатів використовують просте співвідношення:

активність зразка відноситься до активності еталона так само, як маса елемента в зразку до маси елемента в еталоні:

$$\frac{A_x}{A_{\text{ет}}} = \frac{m_x}{m_{\text{ет}}}. \quad (3.60)$$

За даних умов не потрібно знати справжніх значень нейтронного потоку, ізотопного перерізу реакції, числа Авогадро, поширеності ізотопу, атомної маси, фактора насичення і тривалості опромінення, оскільки всі ці параметри ідентичні для зразка та еталона [13].

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Поясніть суть методів молекулярно-абсорбційної спектроскопії.
2. Яким чином відбувається поглинання електромагнітного випромінювання?
Поясніть фізику процесу.
3. Обґрунтуйте наявність максимумів у спектрі поглинання випромінювання речовиною.
4. Сформулюйте основний закон світлопоглинання. Напишіть його математичний вираз.
5. У чому полягає правило адитивності оптичних густин?
6. Які фактори впливають на відхилення від основного закону світлопоглинання?
7. Перелічіть основні структурні елементи приладів для молекулярно-абсорбційної спектроскопії.
8. Наведіть та обґрунтуйте оптичну схему спектрофотометра.
9. Яким чином відбувається вибір спектральної області для аналізу?
10. Надайте порівняльну характеристику розрахункових методів кількісного аналізу в молекулярно-абсорбційній спектроскопії.
11. У чому полягають особливості аналізу багатокомпонентних систем методом молекулярно-абсорбційної спектроскопії?
12. У чому принципова відмінність фотоелектроколориметра та спектрофотометра?
13. Дайте визначення поняттю «метод атомно-абсорбційної спектроскопії».

Наведіть послідовність операцій для її проведення.

14. Наведіть принципову оптичну схему приладу для атомно-абсорбційної спектроскопії.
15. Перелічіть та коротко охарактеризуйте кожний етап аналізу методом атомно-абсорбційної спектроскопії.
16. Опишіть принцип роботи спектрометра Shimadzu AA-7000.
17. Дайте визначення поняттю «атомно-емісійний спектральний аналіз». На яких фундаментальних постулатах ґрунтується цей метод?
18. Перелічіть та коротко охарактеризуйте пристрої для атомізації та збудження спектрів.
19. Наведіть основні оптичні характеристики приладів для атомно-емісійного спектрального аналізу.
20. Перелічіть особливості атомно-емісійного спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою ICP-AES5000 та коротко охарактеризуйте кожну з них.
21. Поясніть поняття: «лінійна дисперсія», «роздільна здатність», «світлосила».
22. Наведіть принципову схему ідентифікації спектра в атомно-емісійному спектральному аналізі.
23. У чому полягає та як проводиться кількісний атомно-емісійний спектральний аналіз?
24. Як здійснюється фотографічна та фотоелектрична реєстрація спектрів?
25. Перелічіть та коротко опишіть розрахункові методи кількісного атомно-емісійного спектрального аналізу.
26. У чому полягає рентгеноспектральний аналіз? Які основні його напрямки ви знаєте?
27. Надайте та опишіть схему виникнення гальмівного рентгенівського випромінювання.
28. Опишіть схему електронних переходів характеристичного рентгенівського спектра.
29. Який принцип виникнення рентгенівської флуоресценції?
30. Надайте та опишіть схему дифракції рентгенівських променів? Напишіть



рівняння Вульфа–Брегга.

31. З яких основних елементів складається установка для рентгеноструктурного фазового аналізу?
32. Перелічіть особливості будови і роботи рентгенівського дифрактометра MAXIMA X XRD-7000.
33. Яким чином здійснюється підготовка зразків для рентгеноструктурного фазового аналізу?
34. У чому полягає якісний та кількісний рентгеноструктурний фазовий аналіз?
35. Які особливості безкристального рентгеноструктурного фазового аналізу?
36. Опишіть метод диференціальних фільтрів. У чому полягають його переваги та недоліки?
37. Надайте узагальнену характеристику активаційному аналізу.



4 ХРОМАТОГРАФІЯ

Методи хроматографії належать до найсучасніших методів аналізу та ідентифікації сполук. Вони знаходять широке застосування у фармацевтичній, харчовій та парфумерно-косметичній промисловості, медицині, нафтохімії, наукових дослідженнях та інших сферах для підтвердження автентичності компонентів, а також у криміналістиці [14].

Засновником хроматографії та автором цього терміна (від грец. хроматос – колір і графо – пишу, описую) є вчений-ботанік М. С. Цвет (1872–1919). У 1903 р. він зумів розділити складну суміш рослинних пігментів за допомогою цього методу. Для цього він пропускав зелені петролейно-ефірні екстракти крізь скляну трубку з порошком вапняку і спостерігав утворення кольорових зон (зелена – хлорофіл, помаранчева – каротин) при проходженні екстракту крізь колонку, промиваючи її органічними розчинниками.

У загальному випадку під *хроматографією* розуміють розділення суміші хімічних речовин на компоненти шляхом їх розподілу між двома фазами – рухомою і нерухомою. Нерухомою фазою слугує тверда порувата речовина (сорбент) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. Рухомою фазою є рідина або газ, що протікають крізь нерухому фазу.

Фізичний сенс хроматографії полягає в чергуванні процесів сорбції (за рахунок сил вандерваальсової або диполь-дипольної взаємодії) і десорбції (розчинення, при застосуванні рідини як рухомої фази) речовин, що проходять крізь колонку.

Розрізняють наступні види сорбції [15]:

- адсорбція – процес адгезія речовин до поверхні сорбенту (газо-адсорбційна колонкова хроматографія);
- хемосорбція – поглинання речовин сорбентом з утворенням хімічних сполук (іонообмінна колонкова хроматографія);
- капілярна конденсація – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту під час поглинання парів речовин (хроматографія на папері).

Нині існує безліч різновидів хроматографічних методів. Їх класифікують за такими ознаками [15]:



- за агрегатним станом суміші, в якій проводять її розподіл на компоненти, – газова, рідинна і газорідинна;
- за механізмом розділення – адсорбційна, розподільна, адсорбційно-комплексоутворювальна, іонообмінна, осадова, окисно-відновна, афінна;
- за формою проведення хроматографічного процесу – колонкова (зокрема капілярна), планарна (паперова, тонкошарова);
- за метою проведення – аналітична (якісний і кількісний аналіз), препаративна (отримання чистих компонентів), виробнича та ін.

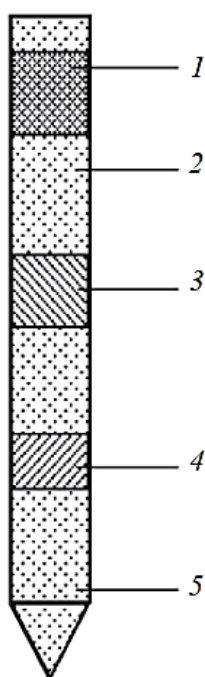
4.1 Колонкова хроматографія

Розглянемо розділення водного розчину суміші солей купруму та кобальту. Розчин мідного купоросу (CuSO_4) – синього кольору, розчин кобальт сульфату (CoSO_4) – рожевого кольору. Їх суміш має бурий колір [16].

Готують хроматографічну колонку, для чого скляну бюретку з ватним тампоном заповнюють сорбентом – речовиною, на якій адсорбуються компоненти суміші, що розділяється. Наприклад, у колонку насипають шар алюміній оксиду висотою ≈ 10 см. У верхню частину колонки вносять 5 см^3 розчину суміші солей, після чого акуратно вимивають суміш із колонки елюентом (рідиною, яка змушує рухатися компоненти суміші, що розділяються, в заданому напрямку і яка поглинає останні, що десорбуються з поверхні сорбенту, у нашому випадку – дистильованою водою). При цьому на частинках алюміній оксиду постійно відбувається адсорбція – перехід молекул CuSO_4 і CoSO_4 з розчину на поверхню твердої фази і десорбція (відрив) – перехід молекул CuSO_4 і CoSO_4 з поверхні твердого тіла в елюент. У певний момент часу настає динамічна рівновага між молекулами, що знаходяться на поверхні нерухомої фази, і молекулами у рухомій фазі: кількість молекул, адсорбованих за одиницю часу на поверхні твердої фази, дорівнює кількості десорбованих молекул за цей самий час назад у розчин. Швидкості цих процесів для кожної конкретної хімічної сполуки суто індивідуальні й відрізняються при переході від однієї речовини до іншої: в однієї цей процес сорбції / десорбції перебігає швидко, в іншої – повільно. Швидкість цього процесу залежить від індивідуальних

фізичних і хімічних властивостей речовин, що розділяються (молекулярної маси речовини, заряду іона, можливості утворення хімічних зв'язків тощо), зовнішніх умов (температури), хімічної природи сорбенту (нерухомої фази) і властивостей розчину (рухомої фази). Розчинник, що рухається в заданому напрямку, змушує рухатися в цьому ж напрямку і речовини, що розділяються, зміщуючи зазначену встановлену динамічну рівновагу. Через відмінності в сорбційних властивостях речовин у суміші та швидкостях процесів сорбції / десорбції в міру руху колонкою спостерігається відставання одного компонента, що активно сорбується, від іншого компонента, що слабо сорбується [16].

Спостерігають картину утворення забарвлених зон (хроматограму) під час руху вихідної суміші колонкою. Відбувається поділ суміші солей на вихідні компоненти CuSO_4 і CoSO_4 , які по черзі з'являються на виході з бюретки (рис. 4.1).



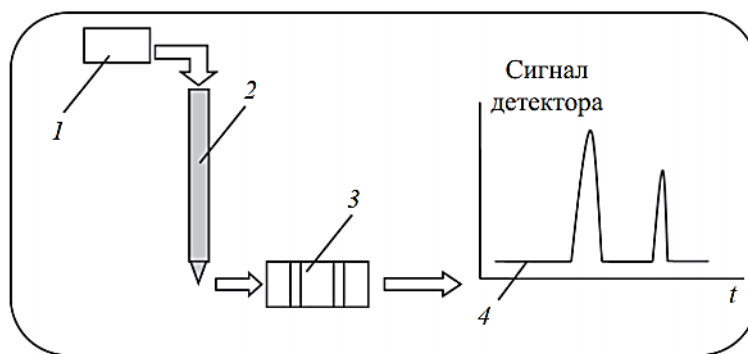
1 – суміш CuSO_4 і CoSO_4 ; 2 – силікагель $(\text{Al}_2\text{O}_3)_m\text{AlO}_2\text{Na}$;

3 – CuSO_4 ; 4 – CoSO_4 ; 5 – Na^+

Рис. 4.1. Приклад розділення солей купруму і кобальту методом колонкової адсорбційної хроматографії

Якщо є спосіб реєстрації – визначення речовин у розчині на виході з колонки (наприклад, вимірювання електропровідності, ступеня поглинання світла тощо), то виходить у загальному вигляді аналітичний прилад – хроматограф (рис. 4.2). Суміш речовин подають на вхід хроматографічної колонки із сорбентом, де вона під час руху під дією елюента піддається розділенню. А на виході колонки знаходиться електронний пристрій – детектор, який реєструє появу речовин [16].

На рисунку 4.3 представлено різні види колонок для проведення аналізів методом рідинної хроматографії. Найчастіше такі колонки виготовляють зі скла – поширеного і дешевого матеріалу. На дні колонок розміщують порувату «опору».



1 – вузол введення проби (інжектор); 2 – хроматографічна колонка з сорбентом;
3 – детектор; 4 – зареєстрована хроматограма

Рис. 4.2. Принципова схема колонкового хроматографа

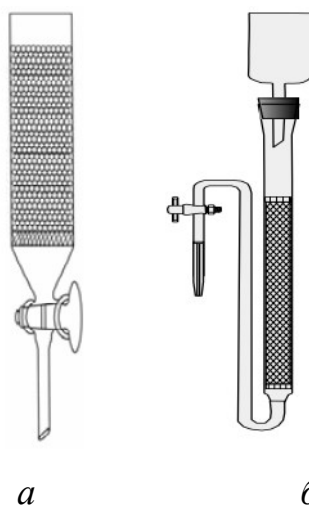


Рис. 4.3. Різні види колонок для проведення аналізів методом рідинної хроматографії: а – звичайна колонка; б – колонка Самуельсона

Крім адсорбційної хроматографії (М. С. Цвет), існує також *розподільна хроматографія*, засади якої розроблені англійськими хіміками Мартіном і Лінге (у 1952 р. їм присуджено Нобелівську премію з хімії). У цьому варіанті хроматографії основним процесом є розподіл аналізованої речовини між нерухомою рідиною, нанесеною на шар сорбенту, і рухомою фазою, що використовується як носій. На рисунку 4.4 представлено схему дозатора – пристрою для введення проби при використанні методу розподільної хроматографії [17].

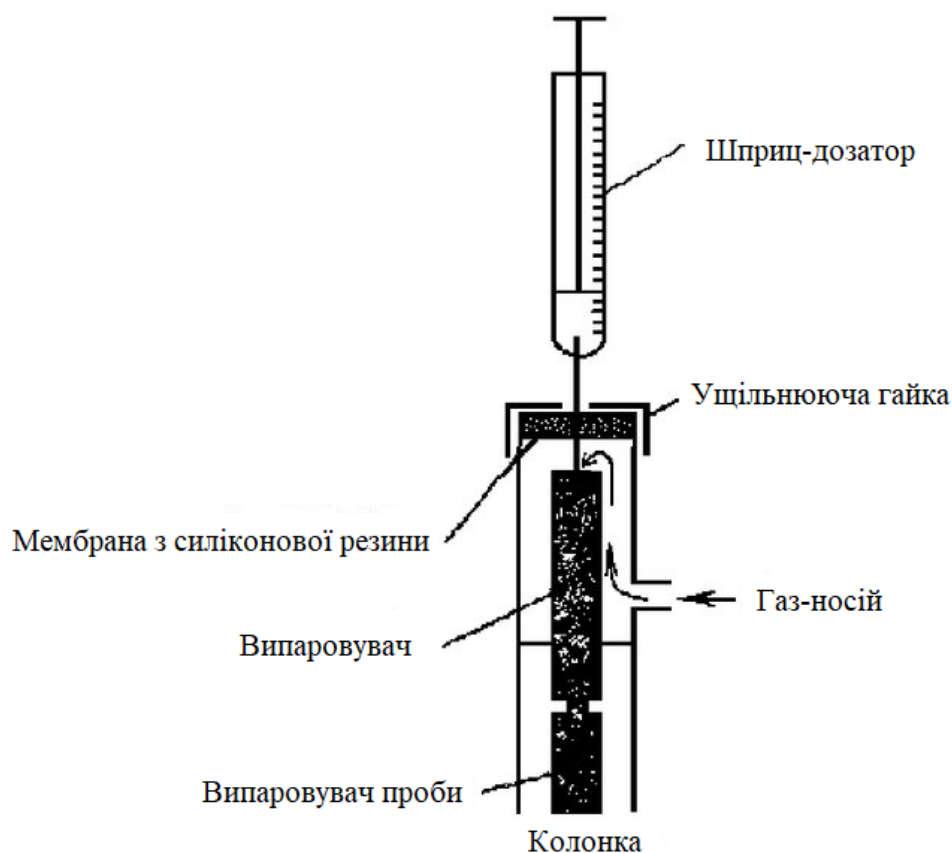


Рис. 4.4. Схема дозатора – пристрою для введення проби при використанні методу розподільної хроматографії

Якщо рухомою фазою служить рідина (вода, органічний розчинник), то метод розділення речовин називають *рідинною хроматографією*. Виділяють метод *високоєфективної рідинної хроматографії* (ВЕРХ) – один з ефективних методів розділення складних сумішей речовин, який широко застосовується як в аналітичній хімії, так і в хімічній технології. Відмінною особливістю ВЕРХ є використання



елюента за високого тиску (до 40 МПа) і дрібнозернистих сорбентів (до 1,8 мкм), що дає змогу розділяти складні суміші речовин повно і швидко (за 3–30 хв).

За використання колонок з дуже малим внутрішнім діаметром хроматографія називається капілярною, яка застосовується, в основному, для ефективного аналізу багатокомпонентних сумішей.

На внутрішні стінці скляного або кварцового капіляра наноситься нерухома фаза або поруватий матеріал. До недоліків капілярної хроматографії відносять труднощі виготовлення капілярних колонок, їх високу вартість, недовговічність і складність в експлуатації [17].

Якщо рухомою фазою є газ, то метод називається *газовою хроматографією* (ГХ). За допомогою ГХ можна розділити практично будь-які речовини, зокрема й ізомери, що відрізняються за температурами кипіння на величину, що може складати частки одного градуса. Рухому фазу називають газом-носієм. Досліджувану пароподібну суміш подають на вхід хроматографічної колонки у потік газу-носія, що постійно продуває її, шприцом або дозатором. Для аналізу рідких сумішей у конструкції газового хроматографа зазвичай передбачають в пристрої введення проби (інжектори) нагрівання для швидкого випаровування речовин і переведення їх у пароподібний стан. Для подачі твердих зразків використовують або процедуру сублімації (піролізу) за дуже швидкого нагрівання до високої температури, або попереднє розчинення проби у відповідному розчиннику (гексані, ацетоні, спирті тощо) з подальшим аналізом її в рідкому вигляді. Як газ-носії зазвичай використовують інертні за даних умов гази: азот, аргон, гелій тощо [18].

Конструкція газового хроматографа включає ємність (балон) зі стисненим газом-носієм; пристрій введення проби, що підігрівається; підігріту хроматографічну колонку з сорбентом, що підігрівається; детектор, що підігрівається, і реєструвальний пристрій.

До переваг ГХ відносять: високу чутливість, точність, експресність (відразу в одному визначенні вирішується завдання якісного та кількісного аналізу). Обмежує застосування ГХ необхідність переведення речовин, що розділяються, у газоподібний стан при нагріванні у випарнику і далі в хроматографічній колонці.



Ступінь розділення речовин залежить, крім фізичних і хімічних властивостей індивідуальних компонентів, що складають аналізовану суміш, ще й від зовнішніх чинників: властивостей сорбенту (нерухомої фази); властивостей елюента або газу-носія (рухомої фази); швидкості подачі рухомої фази; температури навколишнього середовища тощо.

Приклад. З пункту А (початок хроматографічної колонки) у пункт В (кінець хроматографічної колонки, де на виході розташований детектор) одночасно починають рухатися речовини $X_1, X_2, \dots, X_i$ зі швидкостями $v_1, v_2, \dots, v_i$ відповідно. Час, за який окремих компонент суміші пройде колонку, у хроматографії називається *часом утримування*, що дорівнює:

$$t_{yti} = \frac{|AB|}{v_i} = \frac{l}{v_i}, \quad (4.1)$$

де $|AB| = l$ – довжина колонки; v_i – швидкість руху i -го компонента.

Величина t_{yt} є індивідуальною характеристикою компонентів. Кожна речовина характеризується своїм індивідуальним часом завершення процесу. Змінюючи сорбент у хроматографічній колонці (варіюючи умови хроматографування), для кожної речовини можна отримати кілька індивідуальних значень t_{yt} (тобто набір хроматографічних характеристик для даної хімічної сполуки) [19].

Таким чином, у колонковій хроматографії процедура ідентифікації речовини в досліджуваній суміші (якісний аналіз) зводиться до визначення тривалості її утримування і в порівнянні цієї величини з даними аналізу стандартного розчину, що містить досліджуваний компонент.

Наприклад, нехай у контрольному досліді (зі стандартним розчином) тривалість утримування ацетону становила 4 хв 25 с. За тих самих умов (на тій самій хроматографічній колонці, за тієї самої температури тощо) під час аналізу досліджуваної суміші поряд з іншими було зареєстровано речовину з t_{yt} , що дорівнює 4 хв 25 с. Отже, в аналізованій суміші є ацетон. Цей висновок буде більш надійним при проведенні цього експерименту додатково на альтернативних хроматографічних колонках (з іншими сорбентами).



На виході з хроматографічної колонки окремий компонент досліджуваної суміші реєструється не одномоментно, а протягом деякого проміжку часу, спостерігається «розмивання» хроматографічної зони внаслідок її розбавлення компонентами рухомої фази, дифузії молекул аналіту в рухому фазу, вихрової дифузії (при використанні твердого сорбенту), нерівномірності потоку рухомої фази всередині і біля стінок колонки, проникнення молекул аналізованого компонента в пори сорбенту.

Поява речовини у зв'язку з розмиванням реєструється у вигляді кривої лінії (в ідеальному випадку у вигляді кривої розподілу Гауса) з максимумом, що відповідає тривалості її утримування в хроматографічній колонці. Зображення залежності інтенсивності сигналу детектора від тривалості хроматографування називають хроматограмою (рис. 4.5) [19].

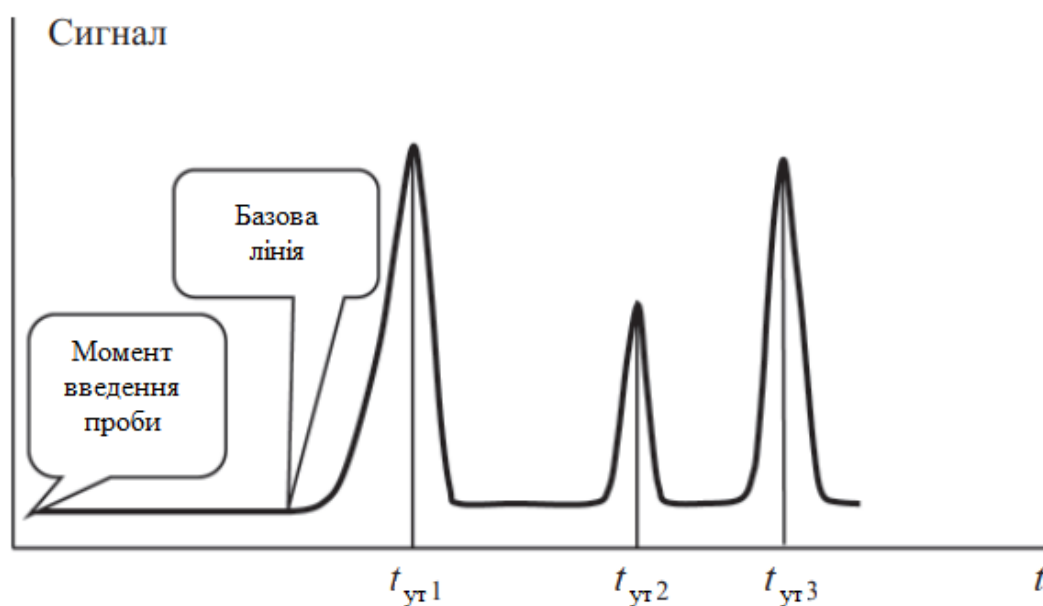


Рис. 4.5. Вигляд хроматограми трикомпонентної суміші

Інтенсивність електричного сигналу, що видається детектором, пропорційна вмісту речовини: немає речовини – немає сигналу; чим більше речовини, тим сильніший сигнал.

На величину сигналу, що відповідає вмісту певної хімічної сполуки, не впливає присутність інших компонентів суміші. Інтенсивність сигналу детектора оцінюється



площею піка, величина якого, у свою чергу, пропорційна концентрації речовини в аналізованій суміші.

У випадку реєстрації «вузького» максимуму зручно користуватися висотою піка. На хроматограмі базова (нульова) лінія відповідає газу-носію, перший пік – найбільш леткому компоненту суміші, другий пік – другому компоненту тощо.

Тривалість утримування даної речовини складається з тривалості перебування речовини в рухомій фазі (t_m) і тривалості перебування речовини в нерухомій фазі (t_s):

$$t_{yt} = t_m + t_s. \quad (4.2)$$

Значення t_{yt} не залежить від кількості проби, що вводиться в колонку, а залежить від природи речовини і сорбенту, а також від щільності упаковки сорбенту. Тому в кількісному аналізі використовують *виправлену тривалість утримування* (t'_{yt}), що дорівнює:

$$t'_{yt} = t_{yt} - t_0, \quad (4.3)$$

де t_0 – тривалість «виходу» речовини, що не взаємодіє з нерухомою фазою.

Також у кількісному хроматографічному аналізі використовують величини *утриманого об'єму компонента* V_{yt} (об'єм газу-носія, що пройшов крізь колонку і детектор за час, необхідний для цього компонента) і виправленого утриманого об'єму V'_{yt} . Вони дорівнюють [20]:

$$V_{yt} = F \cdot t_{yt}, \quad (4.4)$$

$$V'_{yt} = F \cdot (t_{yt} - t_0), \quad (4.5)$$

де F – об'ємна швидкість потоку рухомої фази (см³/с або см³/хв).

У *розподільній хроматографії* можна використовувати *закон розподілу Нернста*:

$$D = \frac{C_s}{C_m}, \quad (4.6)$$

де D – коефіцієнт розподілу Нернста, см³/г (для адсорбційних систем), або безрозмірна величина (для інших видів розподілу); C_s – масова частка сорбованої речовини, г/г; C_m – концентрація речовини, що залишилася в рухомій фазі, г/см³.



Чим більше відрізняються значення D компонентів, що розділяються і чим більша довжина колонки, тим повніше буде розділення компонентів у суміші.

Відношення мас речовини між двома фазами:

$$K' = \frac{m_s}{m_m}, \quad (4.7)$$

називається фактором ємності або фактором утримування. Його можна розраховувати за експериментальними результатами згідно отриманої хроматограми з використанням формули [20]:

$$K' = \frac{V_{yt} - V_0}{V_m} = \frac{t_{yt} - t_0}{t_m}. \quad (4.8)$$

4.2 Планарна хроматографія

Цей варіант належить до рідинної хроматографії, оскільки рухомою фазою є рідина. Основні методи планарної (або площинної) хроматографії – тонкошарова (ТШХ) і паперова – схожі за технікою експерименту і вирізняються простотою та дешевизною. Рух елюента можливий під дією капілярних або зовнішніх (наприклад, під тиском) сил. Найбільш широко для вирішення різних аналітичних завдань нині застосовуються методи ТШХ і високоефективної ТШХ (ВЕТШХ) [18].

Приклад. Необхідно дослідити компонентний склад чорнила червоного, фіолетового, синього і зеленого кольорів методом ТШХ. ТШХ-пластинки являють собою полімерні або алюмінієві прямокутні пластинки з нанесеним шаром сорбенту – силікагелю, целюлози тощо. Проби чорнила акуратно наносять на стартову лінію капілярами у вигляді окремих плям діаметром не більше 3–5 мм (рис. 4.6), підсушують на повітрі.



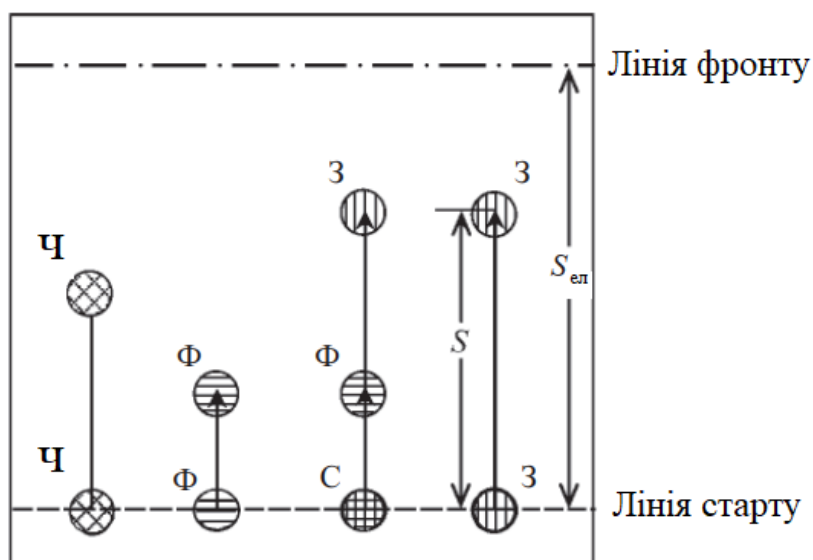


Рис. 4.6. Приклад дослідження складу чорнила методом тонкошарової адсорбційної хроматографії. Кольори чорнила: Ч – червоний; Ф – фіолетовий; С – синій; З – зелений

Готують рідину, за допомогою якої переміщуватимуть (елюватимуть) речовини зі старту до фінішу. Це певний органічний розчинник або суміш розчинників. Елюент наливають у скляну банку – «хроматографічну камеру» (висота шару 4–5 мм), яку на деякий час закривають кришкою для насичення повітря в камері його парами [18].

Далі ТШХ-пластинку з нанесеними пробами (лінією старту вниз) поміщають у цю камеру під невеликим нахилом. Камеру герметично закривають. Рідина під дією капілярних сил підіймається вгору шаром сорбенту на пластині, захоплюючи компоненти чорнила. При цьому видно, що пігменти різного кольору, складові чорнила, підіймаються на різну висоту. Спостерігається явище хроматографування. Виявляється, що синє чорнило складається з фіолетового і зеленого пігментів, тобто є сумішшю двох чорнил. Плями червоного, фіолетового і зеленого чорнил переміщаються без розділення, тобто вони складаються з одного пігменту.

Приблизно таким же чином з'ясовують склад фарб під час проведення експертизи на справжність картини, що належить пензлю того чи іншого художника. Цим же методом виявляють фальсифікацію документів, вивчаючи склад чорнила, яким вони заповнені [19].



Хроматографування зупиняють і виймають пластинку з камери, коли елюент досягне фінішу (пройдена відстань зазвичай становить 10 см). За цей проміжок часу компоненти суміші переміщуються (через відмінності у фізичних і хімічних властивостях) на різні відстані: $S_1, S_2, \dots, S_i$. Їх сорбційні характеристики в ТШХ оцінюють індексом R_f – відносною швидкістю переміщення компонентів у тонкому шарі (від англ. relation – відношення, зв'язок). Цей індекс визначається як відношення довжини шляху S_i , пройденого речовиною X_i , до довжини шляху елюента $S_{ел}$:

$$R_f = \frac{S_i}{S_{ел}}. \quad (4.9)$$

Величина R_f є індивідуальною характеристикою сполуки, що хроматографується в даному розчиннику в умовах досліду, і змінюється від 0 до 1 (оптимальний інтервал 0,2–0,8). Для багатьох речовин значення R_f внесені в довідкові таблиці. За даними характеристиками ідентифікують хімічні сполуки в досліджуваних об'єктах (якісний аналіз). Варіюючи умови хроматографування (найчастіше тип або склад елюента), для кожної речовини отримують набір R_f -величин. Надійність ідентифікації різко зростає зі збільшенням числа одержуваних і використовуваних для ідентифікації досліджуваної речовини характеристик хроматографування в тонкому шарі R_f .

У ТШХ кількісну оцінку вмісту речовини в досліджуваній суміші проводять, порівнюючи площі та інтенсивності забарвлення плям на хроматографічній пластинці аналізованого компонента в контрольній і досліджуваній суміші. Чим більше речовини, тим більша площа плями й інтенсивніше її забарвлення. Немає речовини в пробі – немає плями на хроматографічній пластинці з R_f -індексом, що відповідає досліджуваній хімічній сполуці за даних умов проведення експерименту.

У ТШХ також розраховують коефіцієнт розподілу Нернста D і фактор утримування K' . Ці величини прямо пропорційно пов'язані між собою. Коефіцієнт розподілу Нернста D характеризує нахил відповідної лінійної ізотерми сорбції – залежності C_s від C_m (рис. 4.7) [19].



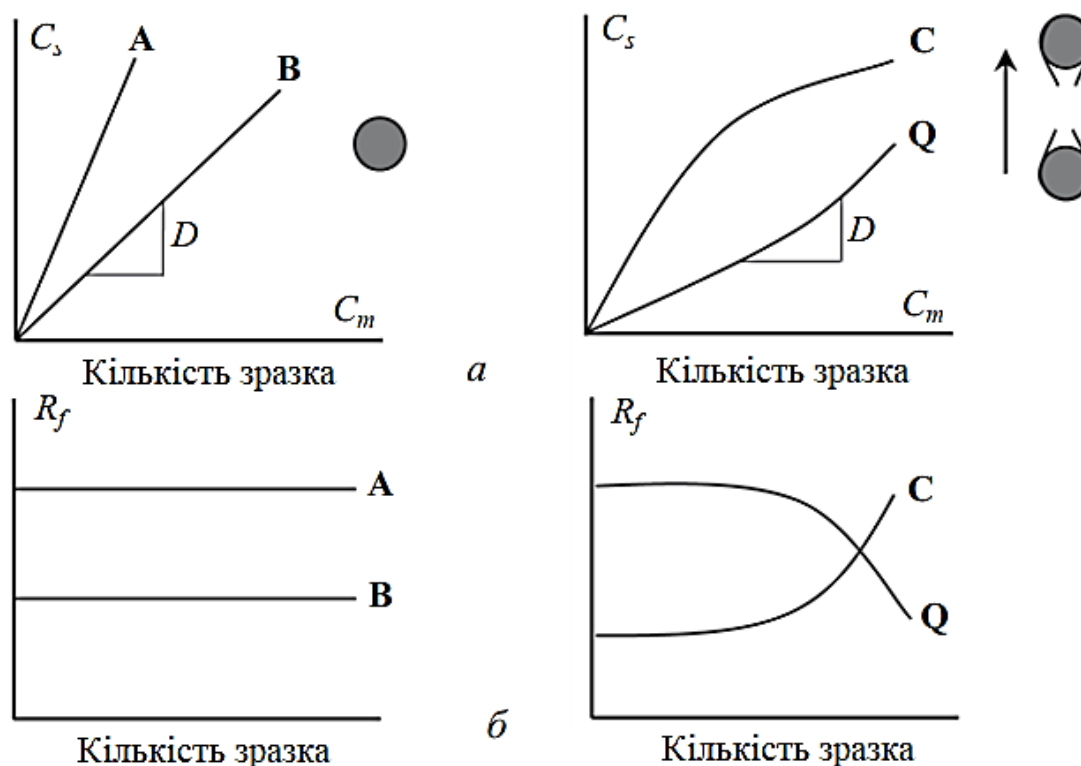


Рис. 4.7. Ізотерми сорбції (а) і залежності R_f від кількості зразка (б) для компонентів з різними коефіцієнтами розподілу Нернста

На графіках представлено ізотерми сорбції (рис. 4.7, а) і залежності R_f від кількості зразка (рис. 4.7, б):

- випадок А – R_f – постійна і менше 0,5 (лінійна ізотерма);
- випадок В – R_f – постійна і більше 0,5 (лінійна ізотерма);
- випадок С – R_f – збільшується зі зростанням кількості зразка (увігнута ізотерма);
- випадок Q – R_f – зменшується зі зростанням кількості зразка (опукла ізотерма).

Лінійні ізотерми призводять до отримання симетричних хроматографічних зон, опуклі та увігнуті ізотерми зумовлюють утворення розмитих фронтів («хвостів») на хроматограмі [19].

В адсорбційній хроматографії (тонкошаровій, високоефективній рідинній) процес адсорбції / десорбції може бути описаний таким рівнянням:



$$\nu = \frac{\nu_{\text{ел}}}{1 + K \frac{V_{\text{сорб}}}{V_{\text{ел}}}}, \quad (4.10)$$

де ν – швидкість переміщення аналізованого компонента; $\nu_{\text{ел}}$ – швидкість потоку рухомої фази (елюента); $V_{\text{сорб}}$ і $V_{\text{ел}}$ – об'єми нерухомої та рухомої фаз відповідно; K – постійна адсорбції речовини.

Чим більше відрізняються значення K компонентів і чим більша довжина колонки, тим повніше будуть розділятися компоненти в суміші [20].

4.3 Кількісні характеристики розділення

Ефективність розділення як у газовій, так і в рідинній хроматографії визначається кількістю теоретичних тарілок N і висотою, еквівалентною теоретичній тарілці, – ВЕТТТ (H).

Кількість теоретичних тарілок (ділянок зі сталим рівноважним розподілом молекул між рухомою і нерухомою фазами) залежить від виду нерухомої фази, складу рухомої фази і довжини хроматографічної колонки l . Чим більше значення N , тим теоретично більша роздільна здатність (тобто ефективність) даної хроматографічної колонки. Значення N можна розрахувати за двома рівняннями:

$$N = 16 \left(\frac{t_{\text{ут}}}{\omega} \right)^2, \quad (4.11)$$

$$N = 5,545 \left(\frac{t_{\text{ут}}}{\omega_{1/2}} \right)^2, \quad (4.12)$$

де ω і $\omega_{1/2}$ – ширина піка на базовій (нульовій) лінії і на половині його висоти (напівширина піка) відповідно.

Для симетричних піків ці вирази дадуть практично однакові результати.

Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, H – це довжина ділянки, на якій встановлюється рівноважний розподіл молекул між рухомою і нерухомою фазами. Чим менша висота H , тим вища продуктивність хроматографічної колонки для даного аналізованого компонента. ВЕТТТ розраховують на підставі довжини колонки і кількості теоретичних тарілок за формулою [20]:

$$H = \frac{l}{N}. \quad (4.13)$$



Формула (4.13) дає можливість, використовуючи просте співвідношення, розрахувати висоту хроматографічної колонки.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Надайте визначення терміну «хроматографія».
2. За якими ознаками класифікують хроматографічні методи? Коротко охарактеризуйте кожну ознаку.
3. У чому полягає суть колонкової хроматографії? Наведіть приклад на основі розділення суміші сульфатів купруму та кобальту.
4. Зобразіть принципову схему колонкового хроматографа. Охарактеризуйте кожен її елемент.
5. У чому полягає відмінність звичайної хроматографічної колонки та колонки Самуельсона?
6. Чим відрізняється звичайний метод рідинної хроматографії від методу високоефективної рідинної хроматографії?
7. Зобразіть схему дозатора – пристрою для введення проби у використанні методу розподільної хроматографії. Опишіть принцип його роботи.
8. У чому полягає суть методу газової хроматографії? Яким чином його реалізують?
9. Які є переваги та недоліки методу газової хроматографії?
10. Які фактори призводять до «розмивання» хроматографічної зони?
11. Поясніть в загальному вигляді методику розшифрування хроматограми.
12. Яким чином розрахувати тривалість утримування речовини в хроматографічній колонці?
13. Поясніть принцип використання закону розподілу Нернста у розподільній хроматографії.
14. Надайте визначення терміну «планарна хроматографія». Наведіть приклад її застосування.
15. Поясніть принципи методу тонкошарової хроматографії. Яким чином його реалізують?



16. Яким чином можна розрахувати відносну швидкість переміщення компонентів у тонкому шарі?
17. Надайте визначення поняттям: «кількість теоретичних тарілок», «висота, еквівалентна теоретичній тарілці».



5 АНАЛІЗ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

5.1 Коротка теорія інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервоні (ІЧ) спектрометри доступні комерційно з 1940-х років. У той час прилади працювали на основі призм у якості дисперсійних елементів, однак, до середини 1950-х років у дисперсійні прилади були введені дифракційні ґратки. Найбільш суттєві досягнення в галузі інфрачервоної спектроскопії стали результатом застосування спектрометрів з Фур'є-перетворенням. Цей тип приладу використовує інтерферометр на основі математичного процесу перетворення Фур'є. Інфрачервона спектроскопія з Фур'є-перетворенням значно покращила якість інфрачервоних спектрів та мінімізувала час, необхідний для отримання даних. Крім того, завдяки постійному вдосконаленню комп'ютерів, інфрачервона спектроскопія досягла ще більших успіхів [21].

Інфрачервона спектроскопія – метод, заснований на коливаннях атомів молекул. Інфрачервоний спектр зазвичай отримують шляхом пропускання інфрачервоного випромінювання крізь зразок та визначення того, яка частина падаючого випромінювання поглинається за певної енергії. Енергія, за якої з'являється будь-який пік у спектрі поглинання, відповідає частоті коливання зв'язку в молекулі зразка.

Електромагнітний спектр. Видима частина електромагнітного діапазону за визначенням є випромінюванням, що видиме людським оком. Інші системи виявлення ідентифікують випромінювання за межами видимих областей спектра, і вони класифікуються як радіохвилі, мікрохвильові, інфрачервоні, ультрафіолетові, рентгенівські та γ -промені. Ці області показані рисунку 5.1. Кожне з представлених випромінювань може розглядатися як хвиля або частинка, що рухається зі швидкістю світла. Ці хвилі відрізняються одна від одної довжиною та частотою [21].



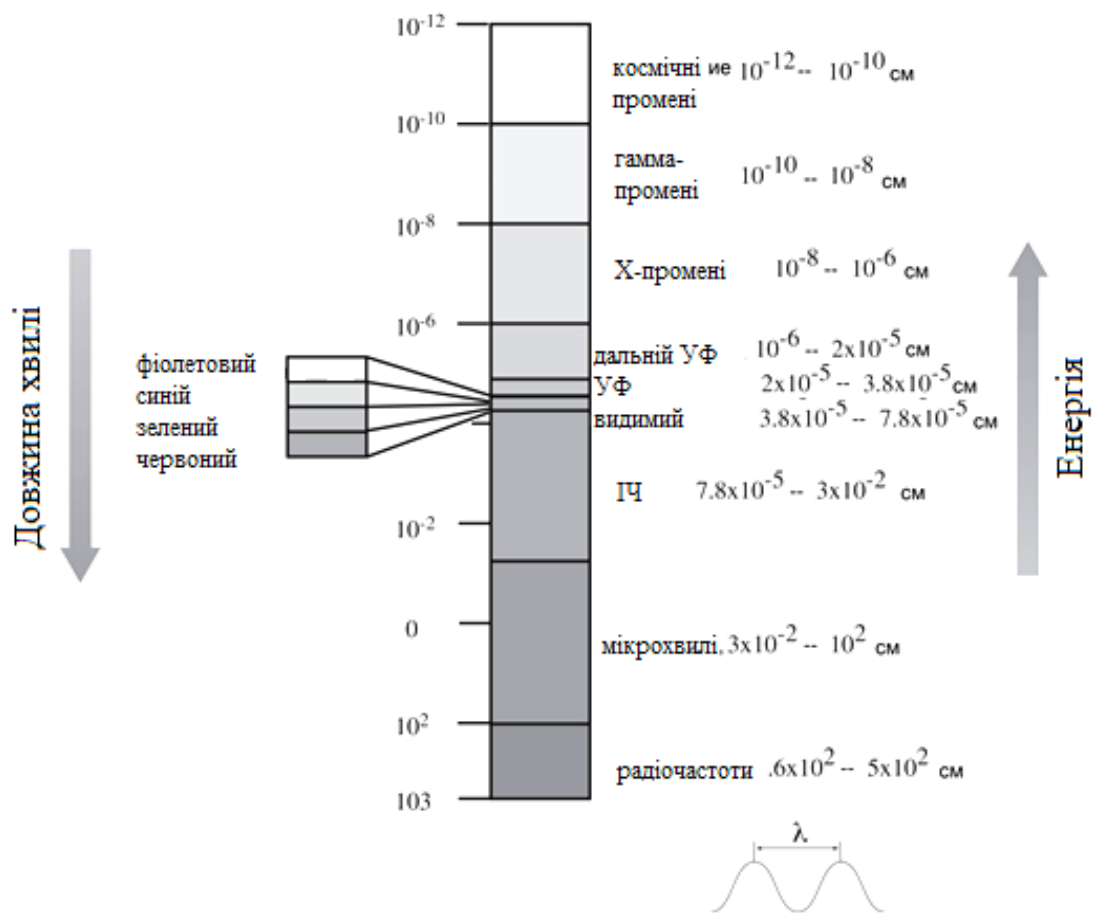


Рис. 5.1. Електромагнітний спектр

Частота ν – це кількість хвильових циклів, які проходять через точку за секунду. Вимірюється у Гц, де $1 \text{ Гц} = 1 \text{ цикл/с}$. Довжина хвилі – це довжина одного повного хвильового циклу. Вимірюється у сантиметрах. Довжина хвилі і частота обернено пропорційні [22]:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (5.1)$$

де c – швидкість світла, $3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$.

Енергія пов'язана з довжиною хвилі та частотою наступним співвідношенням:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (5.2)$$

де h – стала Планка ($6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$).

Область ІЧ умовно поділяється на три області: ближня, середня та далека ІЧ (див. рис. 5.2). Середня ІЧ область має найбільше практичне застосування для досліджень у хімії. Це область довжин хвиль від $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

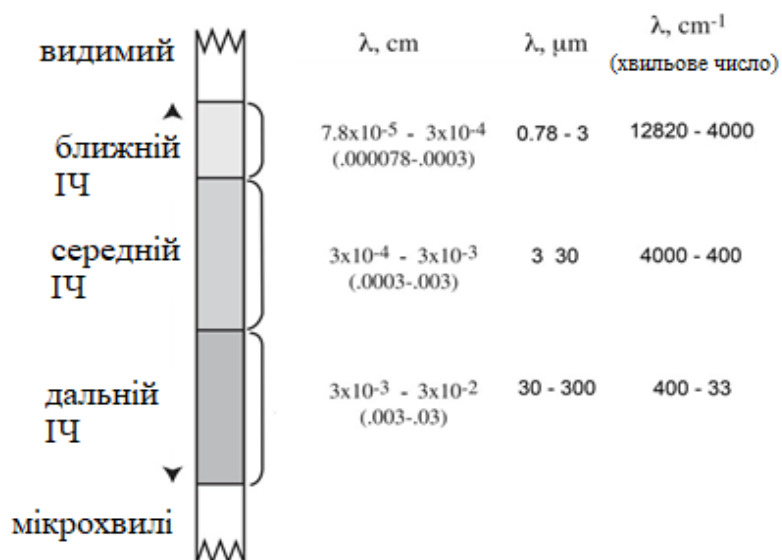


Рис. 5.2. ІЧ діапазон електромагнітного спектра

Хвильове число є зворотною величиною довжини хвилі:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}. \quad (5.3)$$

де ν вимірюється в cm^{-1} , а λ вимірюється в см.

Отже, значення енергії ІЧ випромінювання може бути знайдене зі співвідношення [21,22]:

$$E = h\nu. \quad (5.4)$$

У хвильових числах середній ІЧ діапазон знаходиться в межах $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Збільшення хвильового числа відповідає збільшенню енергії.

Інфрачервоне випромінювання поглинається органічними молекулами і перетворюється в енергію молекулярного коливання. В ІЧ спектроскопії органічна молекула піддається впливу інфрачервоного випромінювання. Коли енергія випромінювання відповідає енергії певного молекулярного коливання, відбувається поглинання. Типовий ІЧ спектр показаний на рисунку 2.69. Хвильове число, нанесене на вісь абсцис, пропорційне енергії; отже, найінтенсивніші енергетичні коливання знаходяться ліворуч. Відсоток пропускання ($\% T$) нанесено на вісь ординат. Інтенсивність смуг також може бути виражена як поглинання (A) – десятковий логарифм зворотної величини коефіцієнта пропускання:



$$A = \lg \left(\frac{1}{T} \right). \quad (5.5)$$

На рисунку 5.3 показано, як виглядає той самий ІЧ спектр, отриманий в одиницях пропускання T і в одиницях поглинання A .

Хвильові числа (іноді називаються частотами), за яких органічна молекула поглинає випромінювання, дають інформацію про функціональні групи, присутні в молекулі. Певні групи атомів поглинають енергію і, отже, створюють смуги поглинання з однаковими частотами. У хімічному аналізі досліджуються спектри за допомогою таблиць, які співвідносять частоти з функціональними групами [22].

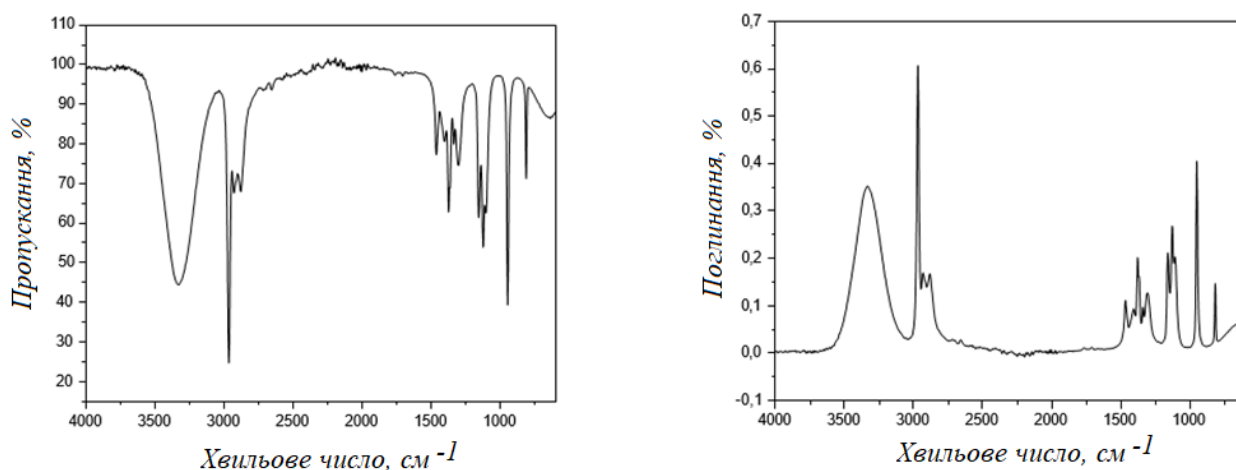


Рис. 5.3. ІЧ спектр ізопропанолу, що відображається як пропускання (ліворуч) та поглинання (праворуч)

Молекулярні коливання. Існує два типи молекулярних коливань: *валентні* та *деформаційні*. Валентні коливання супроводжуються зміною довжини зв'язку вздовж її осі; при цьому розрізняють *симетричні* та *асиметричні* коливання (рис. 5.4) [22].

Деформаційні коливання супроводжуються зміною кута між зв'язками. Тобто, довжини зв'язків та кути є середніми позиціями, навколо яких коливаються атоми.

Молекула, що складається з n атомів, має загалом $3n$ ступенів свободи, що відповідають декартовим координатам кожного атома в молекулі. У нелінійній молекулі три з цих ступенів є обертальними, три – поступальними, а решта відповідають фундаментальним коливанням; у лінійній молекулі два ступені є

обертальними, а три – поступальними. Таким чином, чиста кількість фундаментальних коливань для нелінійних молекул складає $3n - 6$, а для лінійних – $3n - 5$.



Рис. 5.4. Валентні та деформаційні коливання молекули води

Розрахунок показує, що проста молекула, така як пропан, C_3H_8 , має 27 фундаментальних коливань, і, відповідно, можна передбачити 27 смуг в ІЧ спектрі (фактична кількість іноді відрізняється). Основні коливання молекули води наведені рисунку 2.70. Нелінійна молекула води має три основні коливання [21].

Вуглекислий газ, CO_2 , є лінійним і, отже, має чотири основні коливання (рис. 5.5). Несиметричне розтягнення CO_2 дає інтенсивну смугу в ІЧ області при 2350 см^{-1} . Два види «ножичних» або деформаційних коливань еквівалентні, а, отже, мають однакову частоту і є виродженими, і в ІЧ області з'являються смуги поглинання при 666 см^{-1} [22].



Рис. 5.5. Валентні та деформаційні коливання молекули CO_2



Для вуглекислого газу спостерігаються лише дві ІЧ смуги (2350 і 666 см^{-1}) замість чотирьох, що відповідають чотирьом основним коливанням. Симетричне розтягнення молекули CO_2 в ІЧ області неактивне, тому що це коливання не викликає зміни дипольного моменту молекули. Для того, щоб бути ІЧ активними, коливання повинні викликати зміну дипольного моменту молекули. З-поміж лінійних молекул карбон(ІІ) оксид та йод хлорид поглинають ІЧ випромінювання, а водень, азот та хлор – ні. Загалом, чим більша зміна диполя, тим сильнішою є інтенсивність смуги в ІЧ спектрі.

Вуглекислий газ є прикладом того, чому не завжди можна побачити стільки смуг, скільки впливає з простого розрахунку. У випадку CO_2 дві смуги вироджені, й одне коливання не викликає зміни дипольного моменту.

Інші причини, з яких видно менше ІЧ смуг поглинання, ніж їх теоретична кількість, є наступними [22]:

- поглинання не знаходиться в діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$;
- поглинання дуже слабке, щоб його можна було спостерігати;
- дві або більше смуг поглинань знаходяться надто близько одна до одної, щоб їх можна було окремо ідентифікувати на приладі.

Спостерігаються й додаткові слабкі смуги, які є обертонами або комбінаціями фундаментальних коливань.

Валентні та деформаційні коливання для важливої органічної групи —CH_2 показані на рисунку 5.6. (Правило « $3n - 6$ » не застосовується, оскільки група —CH_2 є лише частиною молекули). Деформаційні коливання відбуваються при більш низьких частотах, ніж відповідні валентні коливання.

Як валентні, так і деформаційні коливання молекул, як показано вище, можуть бути передбачені математично.



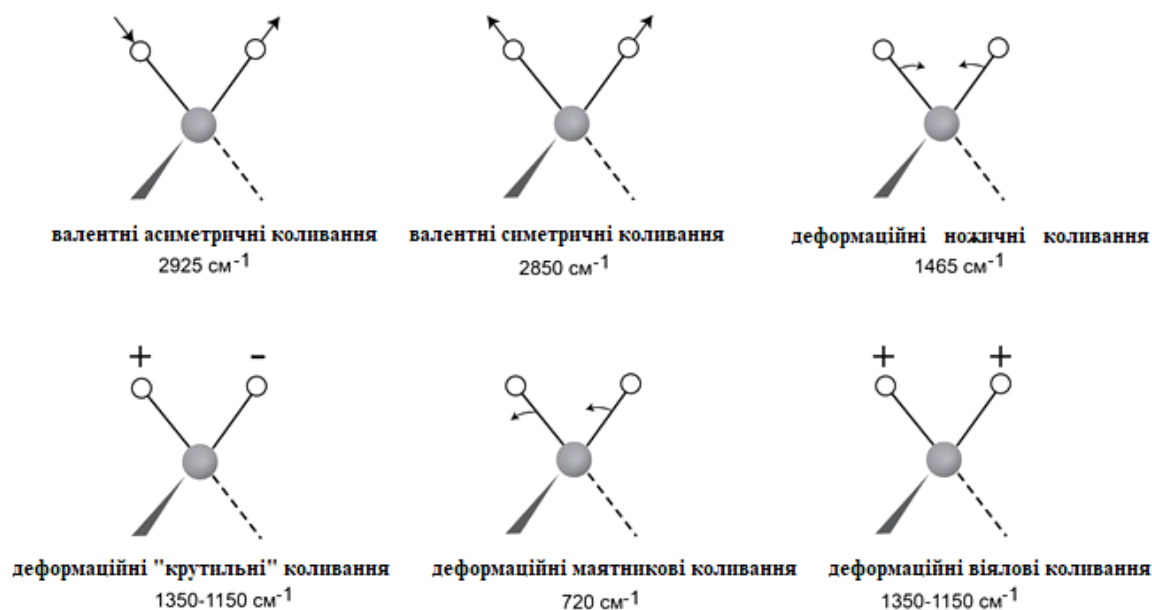


Рис. 5.6. Валентні та деформаційні коливання групи $-\text{CH}_2$

Частота «розтягнення» зв'язку атомів може бути апроксимована законом Гука. У цьому наближенні два атоми та зв'язок між ними розглядаються як простий гармонічний осцилятор, що складається з двох мас (атомів), з'єднаних пружиною. Енергетична крива для простого гармонійного осцилятора показана на рисунку 5.7 [22].

Згідно закону Гука, частота коливання пружини пов'язана з її масою та силовою константою k наступною формулою [19]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (5.6)$$

де k – постійна сили, m – маса, ν – частота коливання.

У класичному гармонічному генераторі виникає енергія, значення якої можна знайти зі співвідношення:

$$E = \frac{1}{2} kx^2, \quad (5.7)$$

де x – зміщення пружини.



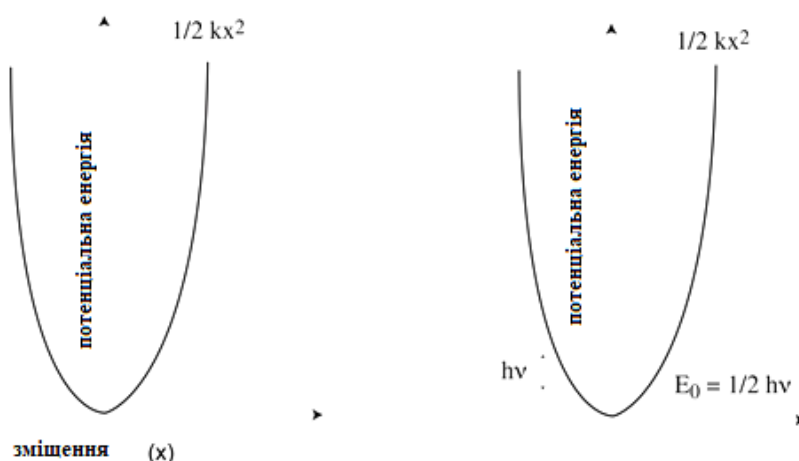


Рис. 5.7. Крива енергії пружини, що коливається (ліворуч) і енергія, обмежена квантово-механічною моделлю (праворуч)

Таким чином, енергія або частота залежить від того, наскільки сильно розтягується або стискається пружина. Якби ця проста модель була правильною, молекула могла б поглинати енергію будь-якої довжини хвилі. Коливальний рух молекули квантується: він повинен відповідати правилам квантової механіки, і єдині допустимі переходи відповідають наступній формулі:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (5.8)$$

де ν – частота коливання, n – квантове число (0, 1, 2, 3, ...).

Найнижчий рівень енергії $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$, наступний найвищий рівень $E_1 = \frac{3}{2} h\nu$. Згідно правила відбору, дозволено лише переходи на наступний рівень енергії; тому молекули поглинатимуть кількість енергії, що дорівнює $\frac{3}{2} - \frac{1}{2} h\nu$ або $h\nu$. Це правило не є чітким, й іноді спостерігаються переходи $2h\nu$, $3h\nu$ або вище. Вони відповідають смугам, що називаються *обертонами* в ІЧ спектрі. Обертони мають нижчу інтенсивність, ніж основні смуги коливання [21].

Звичайно, молекула – це не просто два атоми, з'єднані на пружині. Молекула насправді є ангармонічним осцилятором. При збільшенні міжатомної відстані енергія досягає максимуму, як показано на рисунку 5.8. Енергетичні рівні стають ближче розташованими зі збільшенням міжатомної відстані в ангармонічному осциляторі. Дозволені переходи $h\nu$ стають меншими за енергією. Отже, обертони

енергії можуть бути нижчими, ніж передбачає теорія гармонічних осциляторів.

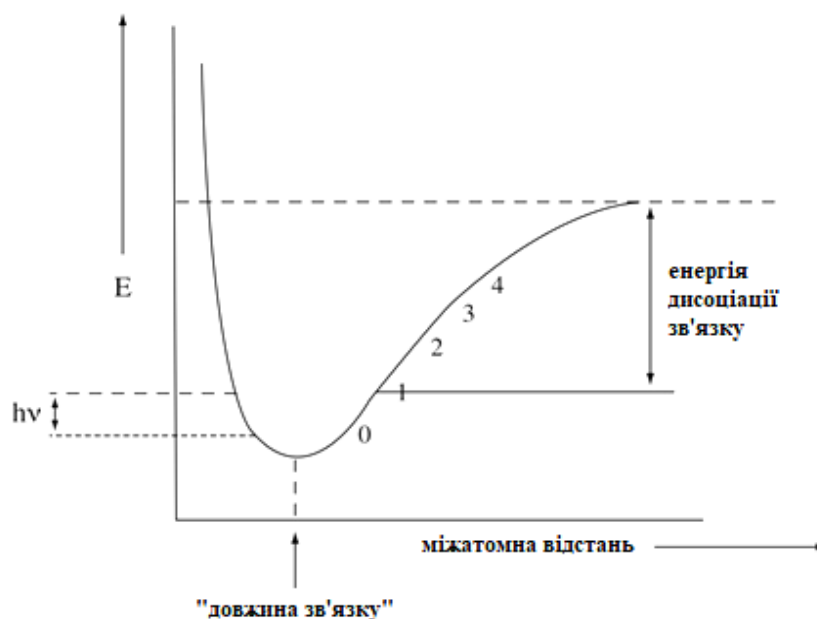


Рис. 5.8. Енергетична крива для ангармонічного осцилятора (показує коливальні рівні для зв'язку, що коливається)

Область ІЧ спектра, в якій спостерігаються валентні коливання зв'язків, залежить, головним чином, від того, чи ці зв'язки є одинарними, подвійними або потрійними, або пов'язані з воднем [21].

В ІЧ спектрах органічних сполук можна виділити три основні області:

- 4000–2500 cm^{-1} : область валентних коливань простих зв'язків $\text{X}-\text{H}$: $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{S}-\text{H}$;

- 2500–1500 cm^{-1} : область валентних коливань кратних зв'язків $\text{X}=\text{Y}$, $\text{X}\equiv\text{Y}$: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$.

- 1500–500 cm^{-1} : область валентних коливань простих зв'язків $\text{X}-\text{Y}$: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ та деформаційних коливань простих зв'язків $\text{X}-\text{H}$: $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$.

Остання з вищезазначених областей також називається «областю відбитків пальців», оскільки положення та інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні є суто індивідуальними для кожної конкретної органічної сполуки. Тільки за повним збігом частот та інтенсивностей ліній у цій області ІЧ спектра можна говорити про

ідентичність порівнюваних об'єктів [22].

При інтерпретації ІЧ спектрів найбільш інформативними є області $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ та $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Аналіз першої з них дозволяє визначити в структурі сполуки ненасичені фрагменти: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, ароматичні та гетероароматичні ядра. Смуги поглинання в області $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ дозволяють однозначно ідентифікувати такі групи, як $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{SH}$, а також різні типи зв'язків «карбон-гідроген» (у дужках наведено тип гібридизації «електронної» хмари): $\text{C}(sp^3)-\text{H}$, $\text{C}(sp^2)-\text{H}$, $\text{C}(sp)-\text{H}$, $(\text{O}=\text{C})-\text{H}$ (альдегід). Тому рекомендується починати ідентифікацію ІЧ спектрів саме із цих двох областей. У випадку виявлення в них характеристичних смуг валентних коливань певних типів зв'язків рекомендується додатково знайти смуги відповідних деформаційних коливань в області $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$, наприклад, у випадку зв'язків $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$.

Коефіцієнт молярної екстинкції в ІЧ спектроскопії набуває значення від 0 до 200. Його величина пропорційна квадрату зміни дипольного моменту молекули, що викликається цим коливанням. Найбільш інтенсивними в ІЧ спектрі є піки, що відповідають валентним коливанням.

З усіх властивостей органічних сполук ІЧ спектр дає найбільшу інформацію про структуру сполуки. Як і мас-спектр, інфрачервоний спектр характерний для даної органічної сполуки та використовується для встановлення ідентичності двох сполук, визначення будови невідомої сполуки. Досліджуючи коливальні спектри, можна встановити просторову будову молекул, охарактеризувати природу зв'язку (полярність, поляризацію, кратність) [22].

5.2 Принципи роботи ІЧ спектрометра

В основі роботи Фур'є-спектрометрів лежить явище інтерференції електромагнітного випромінювання. Для виготовлення цих пристроїв використовують інтерферометри декількох типів. Найбільшого поширення набув інтерферометр Майкельсона. У цьому приладі потік інфрачервоного випромінювання від джерела перетворюється на паралельний пучок і потім

поділяється на два промені за допомогою світлового дільника. Один промінь потрапляє на рухоме дзеркало, другий – на нерухоме. Промені, відображені від дзеркал, повертаються тим самим оптичним шляхом на світловий дільник. Ці промені інтерферують завдяки набутій різниці ходу, а отже, і різниці фаз, що створюється рухомим дзеркалом. У результаті інтерференції виходить складна інтерференційна картина, що є накладенням інтерферограм, які відповідають певній різниці ходу та довжині хвилі випромінювання. Об'єднаний світловий потік проходить крізь зразок і потрапляє до приймача випромінювання. Посилений сигнал надходить на вхід комп'ютера, який здійснює Фур'є-перетворення інтерферограми та отримання спектра поглинання досліджуваного зразка [23].

Фур'є-перетворення є складною обчислювальною процедурою, проте інтенсивний розвиток обчислювальної техніки призвів до створення невеликих за розмірами швидкодіючих комп'ютерів, вбудованих у спектрометр, які дозволяють за короткий час отримати спектр та провести його обробку.

У Фур'є-спектроскопії використовуються, в основному, три типи інтерферометрів: Фабрі–Перо, Майкельсона та ламелярний інтерферометр.

Інтерферограма, що реєструється, є залежністю сигналу від різниці ходу пучків і функцією енергії джерела, видозміненою поглинанням зразка. Фур'є-перетворення отриманої інтерферограми, що проводиться згідно заданої програми міні-комп'ютера, який входить до комплексу сучасних Фур'є-спектрометрів, дає результуючий спектр поглинання досліджуваного зразка. Спектральний інтервал, доступний для вивчення, визначається світловим дільником. Для охоплення всієї інфрачервоної області необхідно кілька змінних світлових дільників, виконаних у вигляді металевих сіток, плівок або діелектричних покриттів на підкладках [22].

Фур'є-спектроскопія має низку істотних переваг. Дві основні переваги інтерферометрів перед стандартними спектрометрами полягають у наступному. По-перше, це виграш енергії за рахунок того, що при скануванні в кожен момент часу на приймач потрапляє випромінювання всього досліджуваного спектрального діапазону довжин хвиль, а не вузька його ділянка, що визначається в монохроматорі

звичайного приладу системою диспергування і щілинами. Іншими словами, в інтерферометрі протягом всієї тривалості сканування одержують інформацію одночасно про весь досліджуваний спектральний діапазон, а в звичайному спектрометрі в різні моменти часу надходить інформація тільки про вузькі спектральні смуги досліджуваного діапазону. Ця перевага інтерферометрів особливо важлива в довгохвильовій області, де інтенсивність випромінювання джерела невелика, і відношення сигналу до шуму є лімітуючим чинником. По-друге, великий вигаш дає можливість підвищення роздільної здатності інтерферометра без зменшення потоку променистої енергії. Роздільна здатність Фур'є-спектрометра пропорційна максимальній різниці ходу пучків, і, для підвищення, наприклад, удвічі роздільної здатності спектра, необхідно подвоїти довжину переміщення дзеркала, а відповідно, і тривалість реєстрації.

В інтерферометрах простіше, ніж у дифракційних спектрометрах, здійснюється фільтрація випромінювання необхідного спектрального діапазону, тобто спрощується проблема усунення «паразитного», або розсіяного світла.

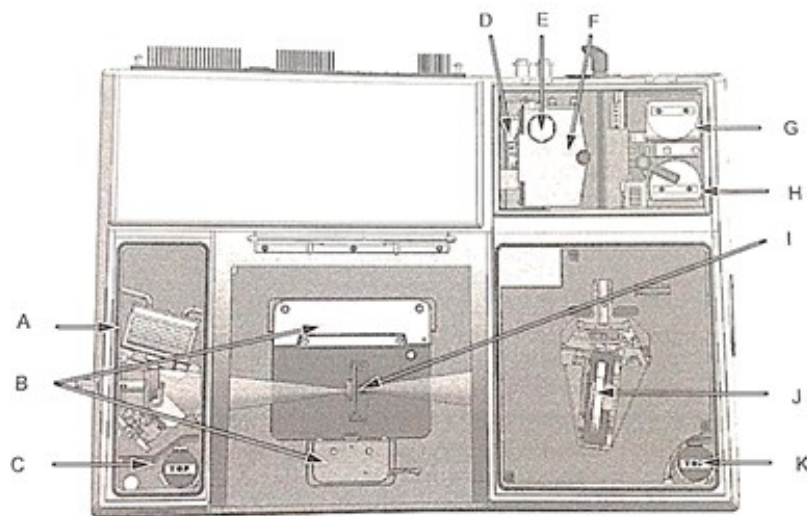
Зазначені аспекти забезпечують такі переваги Фур'є-спектроскопії, як [21]:

- дуже висока чутливість і точність вимірювань інтенсивності, особливо при багаторазовому скануванні та накопиченні сигналу;
- дуже висока роздільна здатність (до 10^{-2} см^{-1});
- висока точність визначення хвильових чисел;
- швидкодія, тобто можливість швидкого дослідження широкої спектральної області (тривалість сканування для інтервалу в кілька сотень см^{-1} становить $< 1 \text{ с}$).

Джерела ІЧ випромінювання. Як джерело безперервного ІЧ випромінювання використовуються зазвичай *силітовий стрижень* – «глобар» (штифт із карбіді кремнію) або *штифт Нернста* (з оксидів рідкісноземельних елементів). Крива інтенсивності випромінювання цих джерел, що нагріваються струмом до високих температур, має вигляд кривої випромінювання чорного тіла. Так, наприклад, у глобара за температури $\sim 1300^\circ \text{C}$ максимум інтенсивності випромінювання припадає на область $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ мкм}$), а в області $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ ($16,7 \text{ мкм}$) інтенсивність зменшується приблизно в 600 разів. Схема ІЧ



Фур'є-спектрометра наведена на рисунку 5.9 [21].



A – детектор, B – QuickLock механізм для приставок,
C – картридж із осушувачем, D – лазер, E – індикатор вологості картриджа з осушувачем,
F – ящик для зберігання світлового дільника, G – джерело інфрачервоного випромінювання (положення зберігання), H – джерело інфрачервоного випромінювання (робоче положення), I – тримач зразка, J – світловий дільник,
K – картридж із осушувачем

Рис. 5.9. Основні компоненти ІЧ Фур'є-спектрометра Tensor 37

5.3 Приймачі ІЧ випромінювання

Як приймачі випромінювання в спектрометрах для середньої ІЧ області використовуються чутливі термопари («термостовпці») або болометри, побудовані за принципом термометрів опору.

До теплових приймачів відноситься також пневматичний або оптико-акустичний приймач (осередок Голея), в якому під дією випромінювання відбувається теплове розширення газу. Газ міститься в зачорненій камері з гнучкою стінкою, що має дзеркальне зовнішнє покриття. Рух відбитого дзеркалом світлового променя реєструється фотоелементом. Цей приймач виготовляється зазвичай для довгохвильової ІЧ області, де використовується також інша група приймачів – квантові або фотонні [23].



ІЧ Фур'є-спектрометр Tensor 37 Bruker є універсальним інструментом дослідницького класу, здатним вимірювати в середній та ближній ІЧ області спектра. Прилад, в основному, налаштований для «самостійних» нормальних вимірювань, але також може бути використаний для паро-фазового аналізу компонентів.

Зразки і кювети порівняння за необхідності поміщають послідовно в кюветний відсік. Можна використовувати різні тримачі зразків, що знаходяться в лабораторії, якщо вони підходять для вимірювання. Зовнішній вигляд схеми кюветного відсіку ІЧ спектрометра наведено на рисунку 5.10 [20].

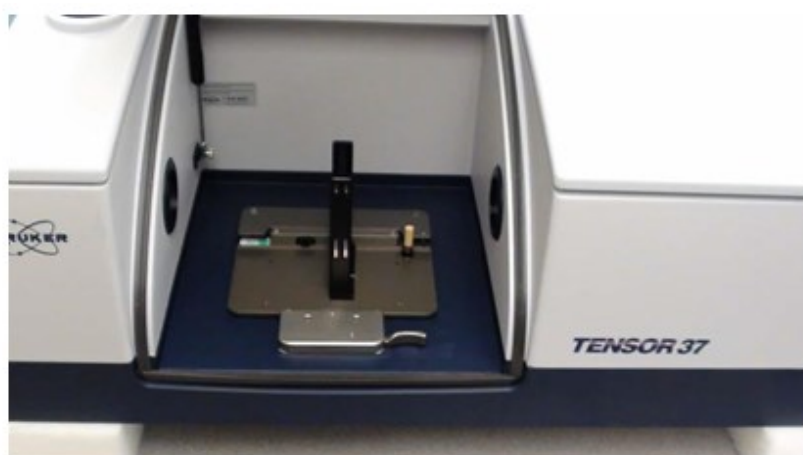


Рис. 5.10. Кюветний відсік ІЧ спектрометра

ІЧ Фур'є-спектрометр використовує «однопроменеві» вимірювання в будь-якому режимі (пропускання або відбиття) для отримання спектрів пропускання або відбиття. Найпростіше вимірювання вимагає лише дві однопроменеві криві: одну для порівняння (фон) та одну для зразка. У цьому випадку остаточний спектр пропускання буде відношенням файлу зразка до фонового файлу.

5.4 Техніки вимірювання

У взаємодії із зразком падаюче світло з інтенсивністю I_0 може частково від на оптичних межах розділу (I_R), розсіюватися (I_S) і поглинатися у зразку (I_A), а частина, що залишиться, буде пропускатися (I_T), як показано на рисунку 5.11 [21,22].



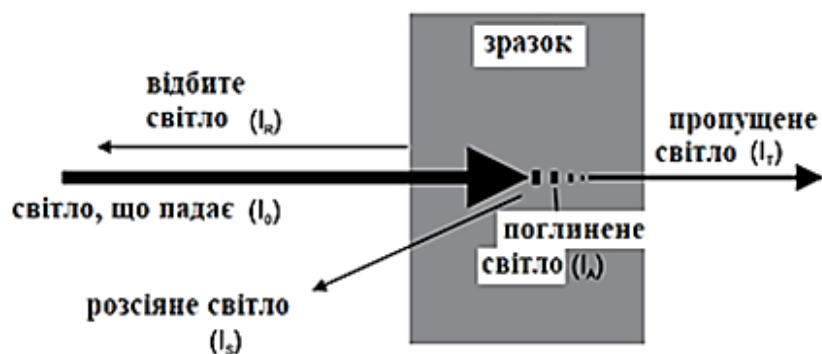


Рис. 5.11. Енергетичний баланс падаючого світла при взаємодії зі зразком

Згідно закону збереження енергії, баланс енергії падаючого світла можна записати як:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R + I_S. \quad (5.9)$$

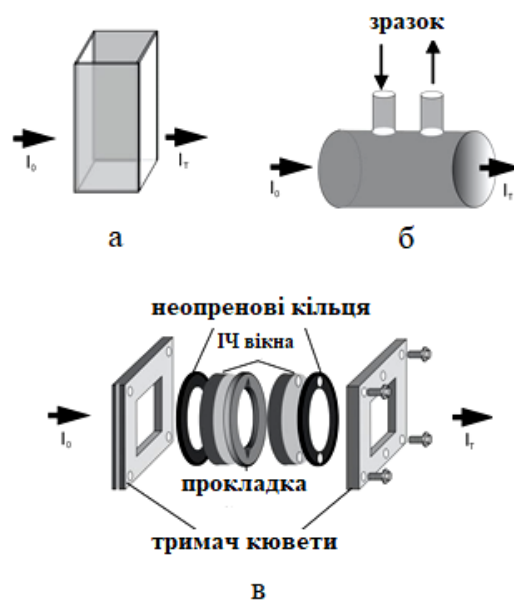
Інтенсивність світла I_0 , I_T , I_R та I_S можна легко виміряти, помістивши детектор у відповідне положення. Вся хімічна інформація про зразок передається в I_A , але це значення не можна виміряти безпосередньо. Доступ до I_A можна отримати, лише оцінивши рівняння (5.9). У всіх комерційних спектрометрах тільки один детектор використовується для вимірювання певної пари значень інтенсивностей (I_0 та I_T , I_R або I_S , див. таблицю 5.1). Мета підготовки зразка – довести залишкову інтенсивність до нуля (або, принаймні, дуже близько до нього). Нехтування цими основними міркуваннями призведе до помилок вимірювання, які неможливо усунути подальшою обробкою цифрових даних.

Таблиця 5.1 – Вимірюваний внесок випромінювання [21]

Виміряні	Мета підготовки зразка	Оцінка	Експериментальна техніка
I_0, I_T	$I_R = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_T$	Вимірювання пропускання
I_0, I_R	$I_T = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_R$	Вимірювання відбиття
I_0, I_S	$I_T = I_R = 0$	$I_A = I_0 - I_S$	Вимірювання дифузійного відбиття

5.5 Вимірювання пропускання

Спектроскопія пропускання – метод вимірювання, що найбільш широко використовується. Він простий і може застосовуватися для визначення характеристик газів, рідин і твердих тіл. Кількісні оцінки ґрунтуються на законі Бугера–Ламберта–Бера. Типові комірки для проб газів та рідин показані на рисунку 5.12 [21,22].



а – рідинна комірка УФ; б – проточна комірка для газів та рідин;

в – знімна рідинна ІЧ комірка

Рис. 5.12. Комірки для вимірювання пропускання

У цих вимірювальних комірках використовуються прозорі поліровані вікна на шляху випромінювання, тоді як інші стінки комірки можуть бути непрозорими. Поліровані вікна не можна чіпати або навіть дряпати. Для мінімізації відбиття необхідний нормальний кут падіння світла.

Діапазон використання тієї чи іншої комірки залежить від матеріалу вікна. Показник заломлення матеріалу вікна повинен бути дуже близьким до показника заломлення зразка для уникнення відбиття або розсіювання [21].

5.6 Вимірювання відбиття

Вимірювання відбиття на оптично плоских інтерфейсах можуть виконуватися у двох основних конфігураціях: зовнішнє та внутрішнє відбиття. При зовнішньому відбитті (так званому дзеркальному відбитті) світло поширюється в оптично менш щільному середовищі (наприклад, у повітрі), тоді як при внутрішньому відбитті (зазвичай застосовується як порушене повне внутрішнє відбиття (ППВВ)) світло поширюється в оптично щільному середовищі (рис 5.13) [21].

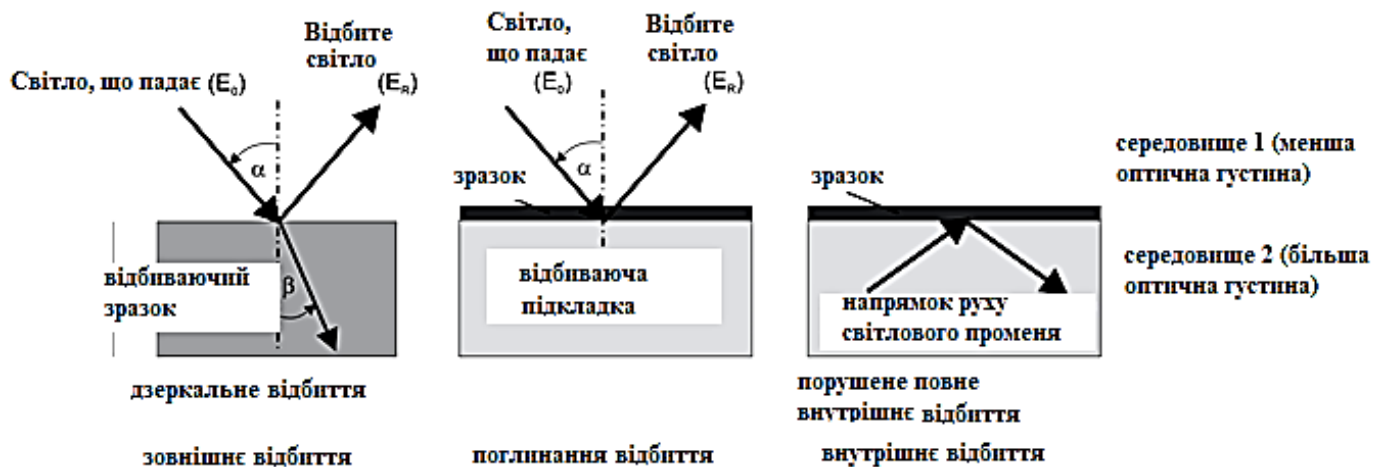


Рис. 5.13. Вимірювання зовнішнього відбиття, поглинання відбиття та внутрішнього відбиття. Відбиття та пропускання світла на плоскій оптичній межі з n_2/n_1 (α – кут падіння; β – кут заломлення).

Дифузійне відбиття. Світло, що падає на оптично розсіювальні межі розділу (неоднорідні зразки, такі як порошки) з шорсткістю аж до діапазону довжин хвиль, може частково відбиватися, частково дифузійно розсіюватися і частково поглинатися підкладкою. Остання частина може поглинатися частинками, піддаватися дифракції на межах зерен, повторно виходити на поверхню зразка і змішуватися з відбитими частинами. Вимірювана відбиваюча здатність включає всі описані механізми (рис. 5.14) [21].

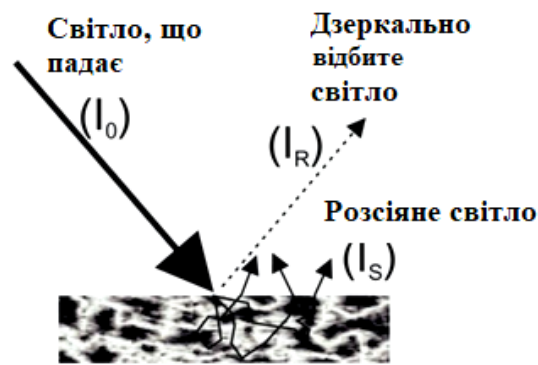


Рис. 5.14. Схематичне зображення траєкторій світла в зразку, що розсіює

5.7 Підготовка проби

Якість інфрачервоного спектра значною мірою залежить від підготовки зразка. Існує багато можливих способів підготувати зразок. Цей вибір необхідно зробити на основі типу зразка та завдання дослідження, яке вирішується отриманням інфрачервоних спектрів. На рисунку 5.15 зображені різні типи тримачів зразків [22].



Рис. 5.15. Різні типи тримачів зразків

Сольові вікна та ІЧ карти. Один із найпростіших способів приготування зразків є розчинення твердого зразка в розчиннику (крім води або диметилсульфоксиду!). Дві краплі переносять на соляну пластину з KBr. При випаровуванні розчинника на соляній пластині утворюється тонка плівка досліджуваного зразка. Якщо зразок є в'язкою рідиною або пастою, то його можна намазати на пластину і затиснути зверху другою пластиною, таким чином утворивши тонкий рівномірний шар досліджуваного зразка.

ІЧ карти складаються з тонкого пластику, встановленого у картонній чи

металевій рамі (рис. 5.16). Як пластику, як правило, використовують тефлон або поліетилен. Краплю розчину (або рідини) поміщають безпосередньо на пластик. Недоліком такого способу запису спектра є наявність власних смуг поглинання полімерів (коливання груп $-\text{CH}_2$ та $-\text{CF}_2$), що створює спектральну «мертву» зону в цих областях [22].



Рис.5.16. ІЧ карти та сольові вікна

Таблетки KBr. Пресування таблеток із галогенідами лужних металів – основний та найбільш універсальний спосіб пробопідготовки. Він полягає в ретельному перемішуванні в агатовій ступці тонко подрібненого зразка з порошком KBr (суміш 1 % зразка і 99 % KBr) та подальшому пресуванні суміші в прес-формі (рис. 5.17), в результаті чого виходить прозора або напівпрозора таблетка. Для отримання якісних спектрів ступінь диспергування речовини має досягати розміру частинок 2–7 мкм (порівняно з довжиною хвилі ІЧ випромінювання). Найкращі результати виходять при вакуумуванні прес-форми, що дозволяє позбутися включень повітря в таблетки. Для таблеток можна використовувати калій бромід для спектроскопії або кваліфікації не нижчій, ніж хімічно чистий, але попередньо висушений від води. Сушіння калій броміду слід проводити за $t \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом не менше 12 годин і потім зберігати в ексикаторі з осушувачем. Проводити таку ретельну підготовку необхідно, оскільки в іншому випадку одержуваний спектр

матиме широкі смуги адсорбованої води в областях 3450 см^{-1} та 1630 см^{-1} [22].



Рис. 5.17. Агатову ступку, прес-форму та ручний прес для виготовлення таблеток із калій броміду

Рідинні та газові кювети. Аналіз речовин проводиться в рідинних та газових кюветах, що мають два віконця з оптичного матеріалу, і поміщаються на шляху променя спектрометра та між якими знаходиться досліджувана речовина.

Рідинні кювети входять у комплект ІЧ Фур'є-спектрометра і є розбірними, зі змінною товщиною поглинаючого шару. У таких кюветах можна досліджувати леткі та нелеткі рідини, а також розчини речовин.

Цей спосіб пробопідготовки відрізняється високою відтворюваністю спектрів. У дослідженні розчинів твердих речовин усуваються явища поліморфізму, що можуть серйозно впливати на спектр. З використанням кювети з відомою товщиною шару, що поглинає, можна виконувати напівкількісний і кількісний аналізи. Проведення кількісних досліджень вимагає стандартизувати умови аналізу та вибрати таку смугу поглинання у спектрі проби, для якої виконувалася б лінійна залежність оптичної густини від концентрації речовини.

Дослідження розчинів речовин пов'язане, насамперед, із вибором відповідного розчинника, який має бути хімічно інертним по відношенню до проби і не поглинати в досліджуваній області спектра, а також не містити вологи (особливо, якщо використовуються розчинні у воді оптичні матеріали – KBr або NaCl). Для проведення ідентифікації речовин поглинання розчинника можна компенсувати або за допомогою кювети порівняння, або при відніманні від довжин хвиль піків

розчину довжин хвиль піків розчинника. Цю процедуру дозволяє виконати програмне забезпечення будь-якого ІЧ Фур'є-спектрометра [22].

Підготовка проб та вимірювання. Згідно закону Бугера–Ламберта–Бера, вирішальне значення мають щільність аналіту (або його концентрація у випадку сумішей або розчинів) та довжина шляху ІЧ випромінювання у зразку. Ці параметри повинні бути обрані таким чином, щоб отримати хороші оптичні сигнали в сучасних спектрометрах між 20 % і 60 % пропускання для максимумів смуги. Для мінімізації фону в спектрі слід звертати увагу на однорідність зразка, наявність домішок та абсорбцію у розчиннику. Якість отриманих спектральних даних багато в чому залежить від обраної техніки відбору проб. Коротке викладення загальних методів відбору проб представлено на рисунку 5.18.

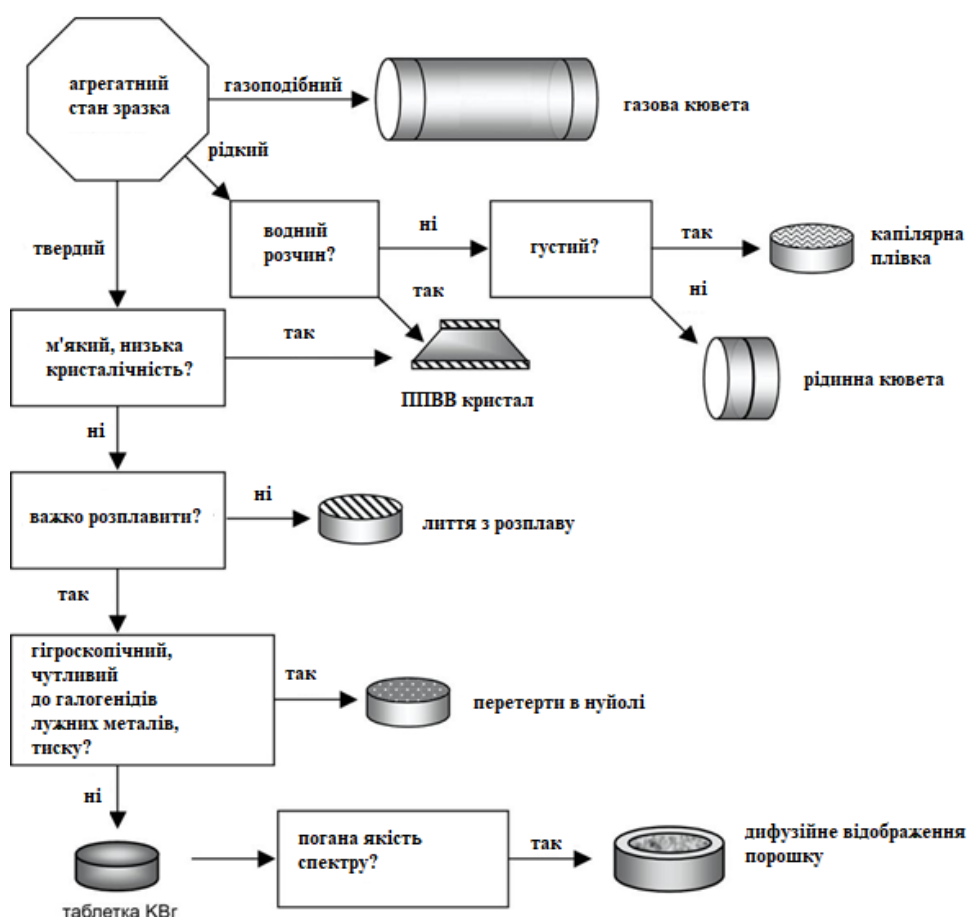


Рис. 5.18. Огляд поширених методів ІЧ аналізу [22]

Техніка пробопідготовки та вимірювання спектрів порушеного повного



внутрішнього відбиття. Техніка порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) дозволяє виключити необхідність використання кювет та вікон KBr у спектроскопії рідких та твердих зразків. Техніка ППВВ добре працює на зразках, недостатньо прозорих для зняття спектрів пропускання (матеріали, що сильно поглинають). За спектром ППВВ можна робити висновки про стан поверхні зразка, і навіть проводити як якісний, так і кількісний аналізи [22].

5.8 Дослідження неорганічних сполук методом ІЧ спектроскопії

Як і у випадку органічних сполук, неорганічні сполуки можуть створювати інфрачервоний спектр. Як правило, ІЧ смуги поглинання для неорганічних матеріалів ширші, менші за кількістю і з'являються за менших хвильових числах, ніж ті, що спостерігаються для органічних матеріалів. Якщо неорганічна сполука утворює ковалентні зв'язки всередині іона, то вона може давати характерний ІЧ спектр.

Прості неорганічні сполуки, такі як NaCl, не здійснюють жодних коливань у середній ІЧ області, хоча коливання ґраток таких молекул відбуваються в дальній ІЧ області. Ось чому деякі прості неорганічні сполуки, такі як NaCl, KBr та ZnSe, використовуються як матеріали для ІЧ вікон. Дещо складніша неорганічна сполука, така як CaCO₃, містить складний аніон. Ці аніони дають характерні ІЧ смуги. В таблиці 5.2 наведені основні смуги деяких поширених неорганічних іонів.

Приєднаний катіон зазвичай спричиняє незначний вплив на хвильове число комплексного аніона. Причиною цього є кристалічна структура, утворена такими молекулами. Наприклад, молекула KNO₂ складається з іонних ґраток, утворених катіонами K⁺ та аніонами, розташованими в регулярному масиві. Кристалічна структура складається з ізольованих іонів K⁺ та NO₂⁻, тому ІЧ смуги катіона та аніона незалежні. У цьому прикладі K⁺ є одноатомним і не виробляє жодних коливань і, отже, ІЧ смуг. Однак, більш важкі катіони викликають зміщення смуги до меншого хвильового числа, і цей ефект більш очевидний для деформаційних коливань, що спостерігаються за менших хвильових чисел [21].



Таблиця 5.2 – Основні ІЧ смуги деяких поширених неорганічних іонів

Іон	Хвильове число (см ⁻¹)
CO ₃ ²⁻	1450–1410, 880–800
SO ₄ ²⁻	1130–1080, 680–610
NO ₃ ⁻	1410–1340, 860–800
PO ₄ ³⁻	1100–950
SiO ₄ ²⁻	1100–900
NH ₄ ⁺	3335–3030, 1485–1390
MnO ₄ ⁻	920–890, 850–840

Декілька факторів впливають на появу ІЧ спектрів неорганічних сполук. Смуги кристалічної ґратки з'являються у дальній ІЧ області, й у спектрах спостерігатимуться зміни кристалічної структури. Наслідком цього є те, що для таких зразків більш доцільними є методи неруйнівного відбору проб. Такі технології, як приготування таблеток та паст, можуть викликати зрушення в ІЧ діапазоні подібних матеріалів, спричинені тиском. Ступінь гідратації неорганічної сполуки також є фактором інтерпретації спектрів. Молекули води, включені в структуру ґраток кристалічної сполуки, утворюють характерні «гострі» смуги в областях 3800–3200 і 1700–1600 см⁻¹, зумовлені розтягуванням і вигином зв'язку О – Н відповідно [21].

Оточення ґраток молекул води визначає положення ІЧ смуг, а також те, чи є вони одиничними або розщепленими. Смуги поглинання групи О – Н в діапазоні 3800–3200 см⁻¹ показують унікальні структури, які можна використовувати для характеристики композицій неорганічних гідратованих сполук.

Двохатомні молекули мають одне коливання вздовж хімічного зв'язку. Одноатомні ліганди, де метали координуються з атомами, такими як галогени, Н, N або О, дають характерні ІЧ смуги поглинання, що наведені у таблиці 5.3 [21].



Таблиця 5.3 – Характеристика ІЧ смуг двохатомних неорганічних молекул

Хвильове число (см^{-1})	Типи зв'язків і коливань
2250–1700	М–Н (валентні коливання)
800–600	М–Н (деформаційні коливання)
750–100	М–Х (валентні коливання)
1010–850	М = О (валентні коливання)
1020–875	М $\equiv$ N (валентні коливання)

Координаційні сполуки можуть також містити двохатомні ліганди, що складаються з атома металу, координованого з молекулами, такими як CO, NO, O₂, N₂, H₂, а також групами –ОН або –СN. Після комплексоутворення значення хвильових чисел таких лігандів зсуваються до нижчих частот. Нормальні моди коливань лінійних та вигнутих молекул із загальною формулою XY₂ показані на рисунку 5.19, а ІЧ смуги деяких звичайних лінійних та вигнутих трьохатомних молекул наведено в таблиці 5.4 [21].

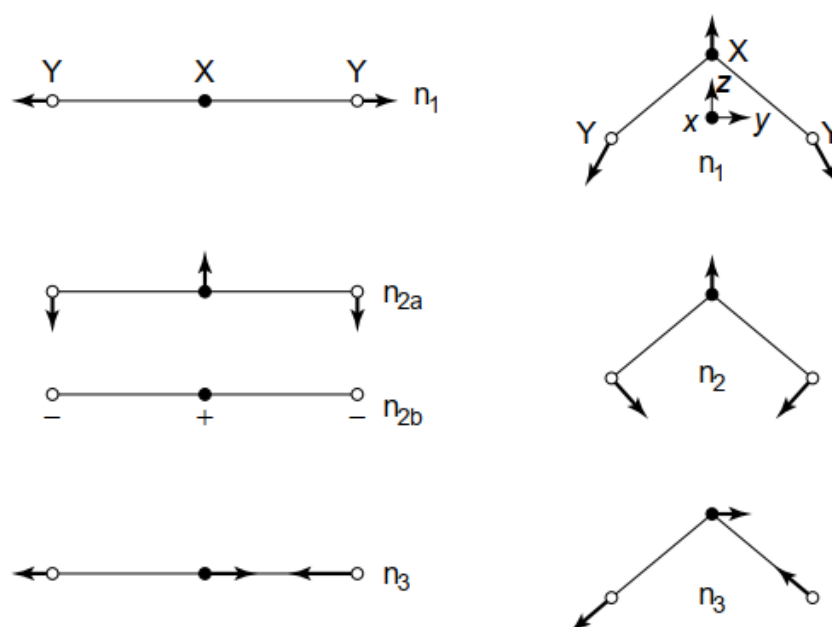


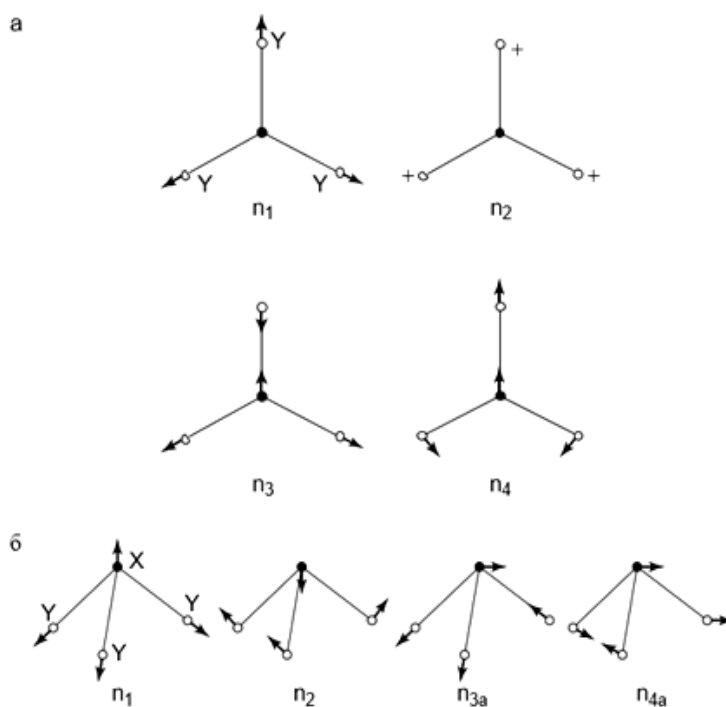
Рис 5.19. Нормальні режими коливань лінійних і вигнутих молекул XY₂ («+» і «-» позначають коливання, що рухаються вгору і вниз відповідно напрямку, перпендикулярному площині)



Таблиця 5.4 – ІЧ смуги (см^{-1}) трьохатомних неорганічних молекул

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3
OCO	1388, 1286	667	2349
HCN	3311	712	2097
NCS ⁻	2053	486, 471	748
ClCN	714, 784	380	2219
MgCl ₂	327	249	842
H ₂ O	3657	1595	3756
O ₃	1135	716	1089
SnCl ₂	354	120	334

Нормальні режими коливань плоских та пірамідальних молекул із загальною формулою XY_3 , які є «ІЧ активними», показані на рисунку 5.20. ІЧ смуги деяких прикладів плоских і пірамідальних чотириатомних молекул показані в таблиці 5.5. Ліганди можуть також утворювати пірамідальні та плоскі структури, і характер координації також впливає на результуючі ІЧ смуги цих лігандів [21].

Рис. 5.20. Нормальні режими коливань (а) плоских, (б) пірамідальних молекул XY_3

Таблиця 5.5 – ІЧ смуги (см^{-1}) чотириатомних неорганічних молекул

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3
BF_3	719	1506	481
CaCO_3	879	1492–1429	706
KNO_3	828	1370	695
SO_3	498	1390	530

Молекули та ліганди із загальною формулою XY_4 (із п'ятьма атомами) зазвичай приймають тетраедричні і квадратно-плоскі форми. Нормальні моди молекули та лігандів із загальною формулою XY_4 (тетраедричних та квадратно-плоских) показані на рисунку 5.21. Тетраедричні молекули із загальною формулою XY_4 показують дві нормальні моди, які є «ІЧ активними», тоді як квадратно-плоскі молекули із загальною формулою XY_4 показують три «ІЧ активні» нормальні моди вібрації [21].

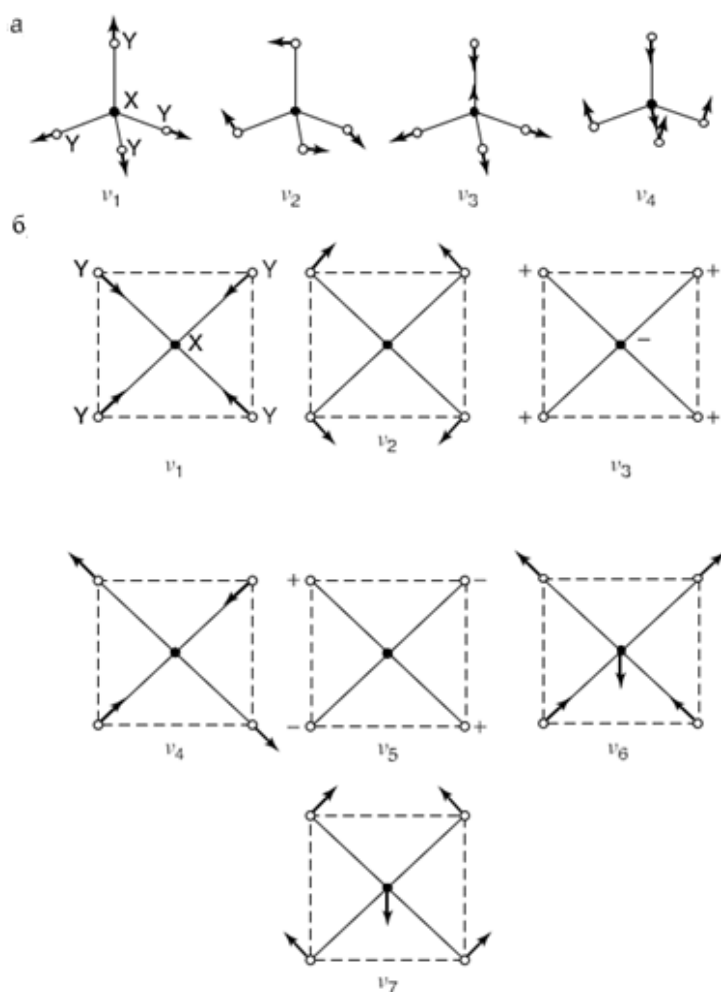


Рис. 5.21. Нормальні моди коливань (а) тетраедричних та (б) прямокутних молекул XY_4



5.9 Характеристика комплексу за допомогою ІЧ спектроскопії

Металеві комплекси або хелати мають переважно ковалентну природу, і в спектрах таких сполук домінує внесок ліганду та його координаційна хімія. Ліганди можуть бути дрібними різновидами, такими як молекули води та амонію, або великими і складними – такими як порфірини. Амінові комплекси вивчені значною мірою. На рисунку 5.22 показані інфрачервоні спектри гексамінових комплексів Co(III), Cr(III) та Ni(II). Спектри показують, що тип металу в комплексі створює важливі відмінності в ІЧ діапазонах кожного комплексу. Значна різниця у значеннях хвильових чисел кожного комплексу спостерігається для деформаційних маятникових коливань NH_3 ($900\text{--}600\text{ см}^{-1}$) та деформаційних коливань NH_3 ($1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) [22].

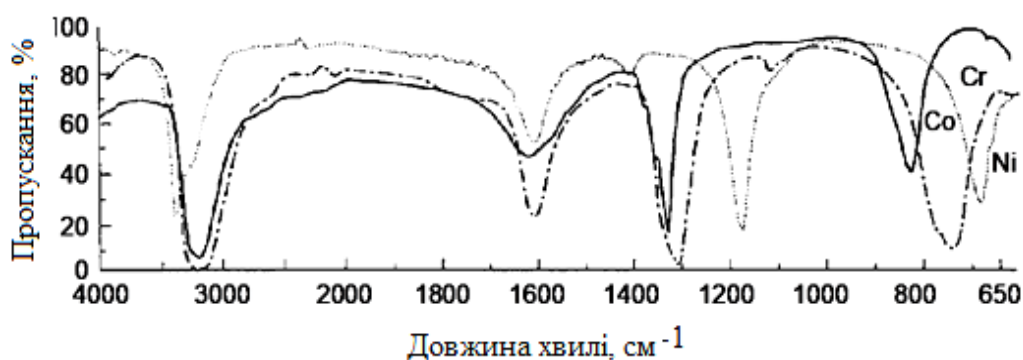


Рис. 5.22. ІЧ спектри гексамінових комплексів металів

Сполучення та геометричні ізомери є важливими питаннями у координаційній хімії. Ізомерія зв'язку виникає, коли ліганд може координуватися з центральним металом, використовуючи будь-який із двох атомів усередині ліганду. Цей тип ізомерії характерний для нітрит-іона. Коли він приєднується до центрального іона металу через атом нітрогену, утворюється нітро-ліганд. Коли один із атомів кисню є донором, утворюється нітрит-ліганд. Якщо вільні зв'язки NO_2^- з'єднуються через атом кисню, то один зі зв'язків $\text{N} - \text{O}$ є «майже» подвійним, а інший – одинарним зв'язком. В іншій координації обидва $\text{N} - \text{O}$ -зв'язки є проміжними між одинарними та подвійними зв'язками. ІЧ смуга зв'язку

збільшується зі збільшенням її міцності [22].

Спостерігається, що в комплексах, коли NO_2^- зв'язаний через кисень, розтягування зв'язку $\text{N}=\text{O}$ з'являється в діапазоні $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, у той час як розтягування зв'язку $\text{N}-\text{O}$ з'являється у діапазоні $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. У комплексах, в яких NO_2^- зв'язаний через нітроген, інфрачервоні смуги з'являються у діапазонах $1340\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ і $1430\text{--}1360\text{ см}^{-1}$, що є проміжним значенням порівняно з комплексом, зв'язаним з киснем.

Це демонструє, що можна використовувати ІЧ спектроскопію, щоб визначити, ні лише координований нітрит-іон як такий, а також визначити – чи координований він через атом нітрогену або кисену. У таблиці 5.6 наведені основні ІЧ смуги, що спостерігаються для деяких поширених лігандів, здатних утворювати ізомери зв'язку [22].

Таблиця 5.6 – ІЧ смуги деяких поширених лігандів, здатних утворювати ізомери зв'язку

Ліганди	Хвильове число (см^{-1})
Нітро-	1430–1360, 1340–1300
Нітрито-	1500–1400, 1100–1000
Тіоціанато- ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$)	2140–2100, 720–680
Ціанато- ($-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$)	2210–2000, 1300–1150
Ізотіоціанато- ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)	2100–2040, 850–800
Ізоціанато- ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)	2250–2150, 1450–1300

Корисною смугою в ІЧ спектрах карбонільних лігандів у комплексах металів є смуга, обумовлена розтягуванням зв'язку $\text{C}-\text{O}$. Вона дає дуже інтенсивні «гострі» смуги, відокремлені від смуг інших лігандів, що можуть бути присутніми в комплексі. Хвильове число валентного коливання для термінального карбонільного ліганду комплексно корелює з «електронним різноманіттям» металу. Положення смуги визначається зв'язуванням d-орбіталей металу з π^* розпушуючими орбіталями ліганду. Зв'язування послаблює зв'язок $\text{C}-\text{O}$ та знижує значення

хвильового числа порівняно з його значенням для вільного CO.

ІЧ спектроскопія може бути використана для розрізнення типів зв'язків у карбонільних комплексах металів. Детально вивченим є випадок карбонільної групи, яка зустрічається в термінальних ($M - CO$) та місткових (наприклад, $M - CO - M$) середовищах. Місткові CO-ліганди виникають за нижчих значень хвильового числа, ніж у кінцевих лігандів у комплексах із тим же металом і подібною електронною густиною. Термінальні смуги CO з'являються в широкому діапазоні від 2130 до 1700 cm^{-1} , тоді як місткові смуги CO ліганда з'являються в діапазоні 1900–1780 cm^{-1} . Однак, слід бути обережними у визначенні таких карбонільних смуг. Смуга, що з'являється нижче 1900 cm^{-1} , може бути обумовлена кінцевим лігандом із значним зниженням міцності карбонільного зв'язку через зв'язок $d \rightarrow \pi^*$. Проте, металоорганічні сполуки містять ліганди, пов'язані з атомами металу чи іонами через карбонові зв'язки. Метало-карбонові валентні коливання металоорганічних сполук спостерігаються в діапазоні 600–400 cm^{-1} , причому більш легкі метали мають смуги за більш високих значень. Смуги вигину CH_3 , що виникають із груп «метал- CH_3 », з'являються в області 1210–1180 cm^{-1} у сполуках ртуті та стануму та при 1170–1150 cm^{-1} у сполуках свинцю. Ароматичні металоорганічні молекули мають сильну смугу близько 1430 cm^{-1} через розтягнення бензольного кільця для металів, безпосередньо зв'язаних із бензольним кільцем [22].

5.10 Дослідження зв'язаної води у мінералах

Гідроген у мінералах найчастіше зв'язаний із киснем. Група $-OH$, що утворилася, сильно полярна. Цей спрямований диполь є ефективним поглиначем світла в інфрачервоній області. Тому ІЧ спектроскопія є потужним інструментом у вивченні гідрогену в мінералах.

Розрізняють дві основні категорії гідрогену в мінералах [21]:

- стехіометричні водневовмісні мінерали, що включають гідроген, який зазвичай вважається важливим для структури мінералу і який явно міститься в хімічній формулі мінералу;



- слідові кількості гідрогенвмісних мінералів, включаючи всі випадки, коли гідроген може бути виявлений у мінералі, але це не є суттєвим для структурної ідентичності мінералу.

Стехіометричний гідроген присутній у гіпсі як H_2O та у слюді як група $-\text{OH}$. Приклади слідів гідрогену включають гідроген у кордієриті (H_2O) та кварці ($-\text{OH}$).

Мінерали, що містять гідроген, у слідових кількостях або стехіометричні, зазвичай називають «водними» або «водоносними». Ця номенклатура відображає те, що нейтральні частинки H_2O – саме та структура, яка насправді ідентифікується звичайними аналітичними методами.

Найважливіші галузі застосування ІЧ спектроскопії до водовмісних мінералів:

- визначення фактичного складу гідрогену,
- визначення кристалографічного середовища цього виду;
- визначення його аналітичної концентрації.

Найбільш поширеним видом гідрогену є, гідроген у складі H_2O . ІЧ спектри «нормальної» води H_2O та «важкої» води (оксид дейтерію D_2O) в рідкому стані представлені на рисунку 5.23. Основними особливостями цього ІЧ спектра є смуги з хвильовими числами 1635 см^{-1} та 3345 см^{-1} . Це фундаментальні поглинання молекули H_2O . Поглинання з хвильовим числом 1635 см^{-1} пов'язане з вигином молекули H_2O , а смуга з хвильовим числом 3400 см^{-1} – симетричне поглинання, що розтягує молекулу. Поглинання в діапазоні від 3800 до 3000 см^{-1} типове для валентного коливання зв'язку $\text{O}-\text{H}$, та його присутність є першою ознакою того, що мінерал містить гідроген [21].

Частоти максимумів смуг поглинання різних видів води наведено в таблиці 5.7. На поверхні кремнезему, крім вільних груп $-\text{OH}$ ($\nu = 3750\text{ см}^{-1}$), існують також групи $-\text{OH}$, пов'язані водневим зв'язком ($\nu = 2550\text{ см}^{-1}$), які починають видалятися за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$, а також гідроксильні групи, «збурені» водневим зв'язком, що перебувають всередині глобул ($\nu = 1650\text{ см}^{-1}$). При нагріванні спочатку видаляються зв'язані гідроксильні групи, потім внутрішні. Окремі гідроксильні групи зв'язані з поверхнею дуже міцно і видаляються лише за умови відкачування за температури не нижче $300\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

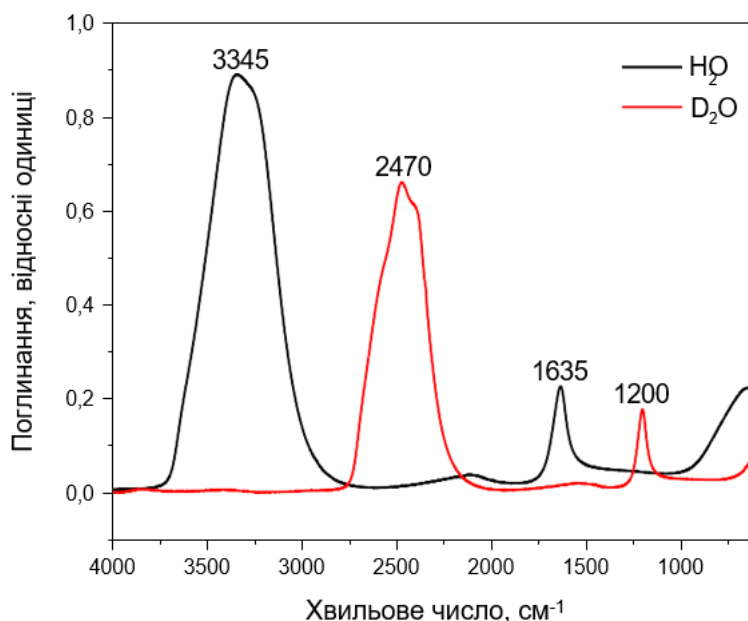


Рис. 5.23. ІЧ спектри H_2O та D_2O

Таблиця 5.7 – Максимуми смуг поглинання (cm^{-1}) для різних видів води

Мономери	H_2O	HDO	D_2O
Валентні коливання	3725,7		2764,6
		3680,4/2705,1	
	3632,5		2655,0
Деформаційні коливання	1596,9	1405,4	1179,2

На рисунку 5.24 схематично показано тип руху, що включає коливання молекули H_2O . У молекулі три атоми, і тому рух цих атомів має $3 \cdot 3 = 9$ ступенів свободи. Три з них – це переміщення всієї молекули ($T_{x,y,z}$), а ще три – обертання всієї молекули ($R_{x,y,z}$) навколо взаємно перпендикулярних осей. Таким чином, залишається ще три ступеня свободи, що представляють внутрішні коливання молекули, коли атоми рухаються один відносно одного. Ці три коливання позначені як ν_1 , ν_2 та ν_3 . Це, відповідно, симетричне розтягнення, вигин та асиметричне розтягнення молекули H_2O . Теорія груп показує, що ν_1 і ν_2 виникають, коли падаюче світло поляризоване в напрямку осі симетрії другого порядку молекули H_2O , а ν_3

виникає, коли падаюче світло перпендикулярне цьому напрямку, але в площині молекули. Найінтенсивніші смуги поглинання H_2O є фундаментальними. Комбіновані режими мають дуже низьку інтенсивність. Також можливо, що смуги, які є «недопустимими» за симетрією, мають невелику, але, тим не менш, спостережувану інтенсивність [22].

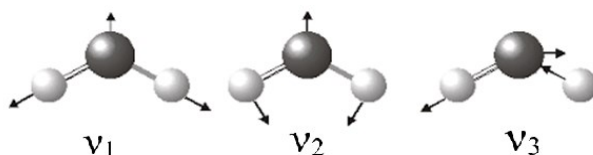


Рис. 5.24. Валентні та деформаційні коливання молекули води

Спектри поглинання OH_2 , OH_3 -груп. Вільна молекула H_2O має три основні нормальні коливання, яким у парах відповідають частоти, cm^{-1} : 1595 (деформаційне коливання δ), 3654 (симетричне валентне коливання ν_s) і 3756 (асиметричне валентне коливання ν_{as}).

Смуги поглинання, зумовлені частотами асиметричних та симетричних коливань, при записі спектра на стандартних приладах середньої дисперсії зливаються в одну широку смугу, максимум якої має значення 3400 cm^{-1} .

Область близько 700 cm^{-1} в інфрачервоному діапазоні рідкої води належить лібраційним (обертальним) коливанням молекул води. Максимуми частот коливань молекул води залежать від того, в яких сполученнях вони знаходяться.

Деформаційне коливання $\delta\text{H}_2\text{O}$, розташоване в спектрі рідкої води ($\nu \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$), займає в більшості кристалогідратів вузький інтервал спектра між 1670 і 1390 cm^{-1} . Деформаційні коливання $(\text{H}_3\text{O})^+$ спостерігаються поблизу 1700 cm^{-1} , з можливістю коливань в діапазоні $1670\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$. Інше деформаційне коливання іона $(\text{H}_3\text{O})^+$ розташоване близько 1150 cm^{-1} .

Для отримання інформації про форми входження води в мінералах ІЧ спектрів, необхідно досліджувати області частот, «відповідальних» за поглинання OH -груп. Отже, для визначення OH_n -груп у мінералах необхідно виділити області частот у спектрі, які поглинають OH -групи [22].



Вода в кристалічному стані, вільна від протяжних мереж із водневими зв'язками, типовими для рідкої води, може здійснювати більш інтенсивне поглинання, ніж це відбувається в спектрі рідкої води. На рисунку 5.25 представлений спектр тальку ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Дві моди розтягнення (близько 3400 cm^{-1}) відділені одна від одної та зміщені відносно свого положення в рідкій воді. Згинальні моди (близько 1620 cm^{-1}) є доказом присутності молекули H_2O . Вони містять додаткову структуру, яка відсутня в спектрі рідкої води через взаємодію між молекулами води. Селеніт містить тільки ОН-групи і не містить молекулярної H_2O , тому згинальні коливання повинні бути відсутні. Через сильне поглинання груп $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ спостерігати деформаційні коливання ОН-групи вкрай проблематично, тому перевірити її наявність в мінералі найлегше в ближній ІЧ області (1900 nm). Наявність або відсутність поглинань, пов'язаних із вигином молекули, є основною відмінністю між двома основними видами гідрогену (звичайного та дейтерію), H_2O та ОН-групами [22].

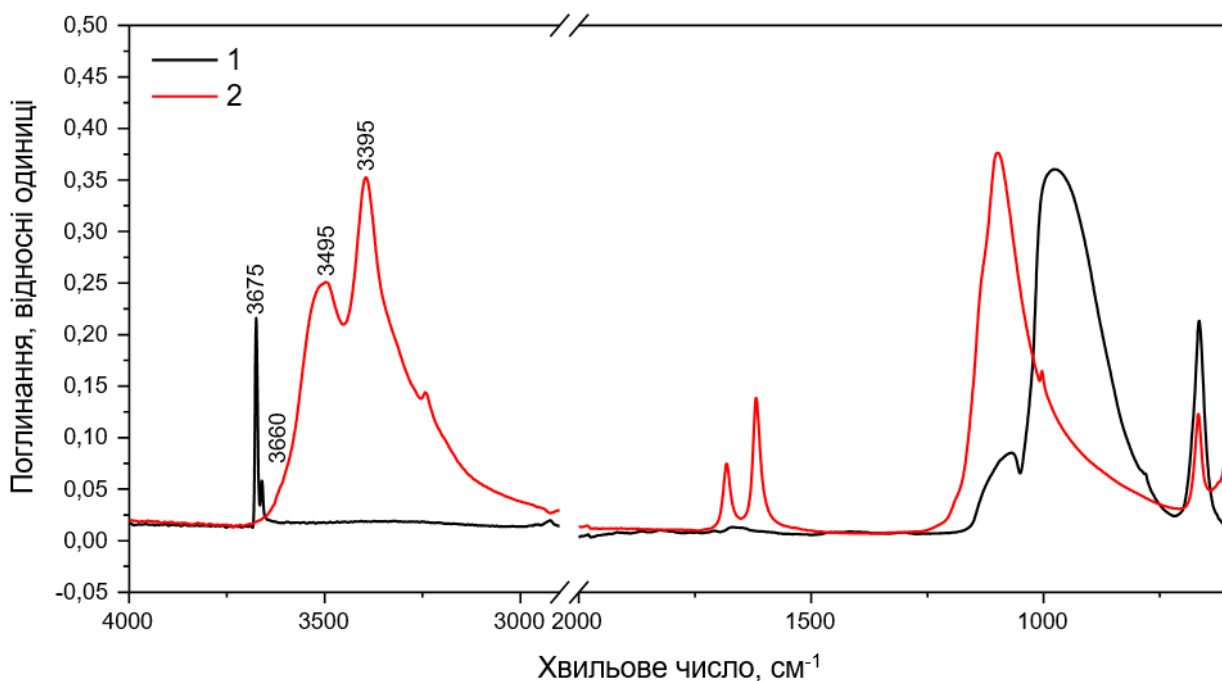


Рис. 5.25. ІЧ спектри тальку (1) та селеніту (2)

Вода зазвичай присутня в мінералах у вигляді рідких включень у міжшаровому просторі. На рисунку 5.26 представлений ІЧ-спектр цеоліту. Присутність

адсорбованої води в його порах можна виявити завдяки наявності широкої смуги поглинання в діапазоні $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Для того, щоб відрізнити рідку воду від кристалографічно зв'язаної, спектри часто одержують за криогенних температур. Вода зазвичай присутня в мінералах у вигляді рідких включень у міжшаровому просторі.

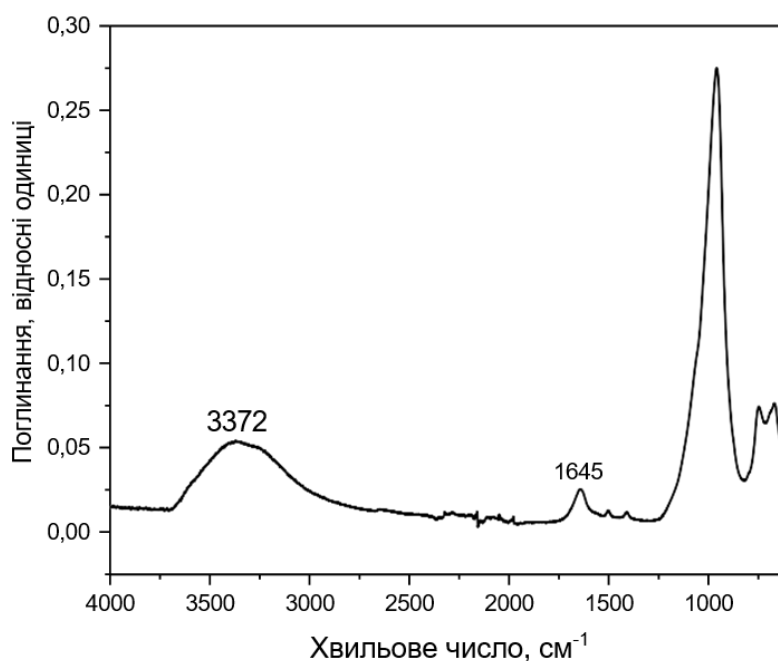


Рис. 5.26. ІЧ-спектр цеоліту

5.11 Дослідження спектральних властивостей нафт та визначення структурно-групового складу

Сира нафта на сьогодні є найважливішим викопним паливом у світі та основним матеріалом для величезної кількості продуктів споживання. Сира нафта, в основному, використовується для виробництва транспортного палива, такого як бензин, дизельне паливо та гас. Вона також є основним джерелом для синтезу низки полімерів, парафінів та бітумів. Місцеві умови під час утворення сирої нафти різні, і тому молекулярний склад сирої нафти може бути різноманітним. Насамперед, сирі нафти містять велику кількість різноманітних органічних сполук. Основна фракція завжди складається з вуглеводнів і становить від 97 мас.% легкої сирої нафти і до приблизно 50 мас.% в бітумних і бітумінозних пісках. Більшість із них являють

собою лінійні та розгалужені алкани [21].

Діапазон відносних масових відсотків та середні значення відсоткового вмісту деяких компонентів сирової нафти наведено в таблиці 5.8. Найбільш «важкою» фракцією є асфальтени, що визначаються як фракція сирової нафти, що розчиняється не в н-гептані або н-гексані, а в бензолі або толуолі. Це найважча і найполярніша фракція масел, що досягає високих концентрацій у залишках після екстракції або дистиляції більш легких фракцій. З очевидних причин асфальтени є основним джерелом проблем для нафтової промисловості у видобутку, змішуванні, крекінгу, зберіганні тощо. Однак, істотну частину складають також сполуки нітрогену та сульфуру, зокрема, бензотіюфени [21].

Таблиця 5.8 – Середнє значення та діапазон відносного відсоткового вмісту чотирьох типів вуглеводнів, виражених у масових відсотках, присутніх у сирій нафті

Вуглеводневий тип	Середнє значення (мас.%)	Діапазон (мас.%)
Парафіни	30	15–60
Нафтени	49	30–60
Ароматика	15	3–30
Асфальтени	6	5–50

З вищеприведеного можна зробити висновок, що сира нафта може мати різний склад і, отже, різні хімічні та фізичні властивості. З багатьох причин знання цих властивостей є дуже важливим. Насамперед, вони визначають потенційний діапазон застосувань і, отже, економічну доцільність експлуатації нафтового пласта. Крім того, інформація про склад сирової нафти має вирішальне значення для вибору наступних процесів та умов переробки.

З цієї причини визначення фізико-хімічних профілів або так званих аналізів сирової нафти є звичайною практикою в нафтовій промисловості. Ці тести надають не лише більш загальну інформацію, таку як, наприклад, розподіл насичених, ароматичних сполук, смол, асфальтенів, але також ряд хімічних та фізичних

властивостей, які є важливими для інженерів нафтопереробки, нафтотрейдерів та виробників.

Як швидко і життєздатну альтернативу стандартним аналізам нафти спектроскопічні методи було запропоновано ще 1995 року, оскільки відповідні спектри відображають повний молекулярний склад сирової нафти.

Однак, багатокомпонентність складу, внутрішньо- і міжмолекулярна структура нафтових систем зумовлюють складну (порівняно зі спектрами індивідуальних сполук) картину перекривання та накладання характеристичних смуг із спотворенням їх форми та інтенсивності. Це значно ускладнює пряму якісну інтерпретацію, а кількісні розрахунки, що пов'язують інтенсивність поглинання в ІЧ-спектрометрії із вмістом тієї чи іншої функціональної групи (структурного фрагмента), не є можливими. Тому найчастіше використання ІЧ спектрометрії для аналізу нафт і нафтопродуктів зводиться до розробки непрямих методик ідентифікації та визначення вмісту (співвідношення вмісту) структурних фрагментів (CH_2 , CH_3 та ін) вуглеводнів (в ідеалі – членів одного гомологічного ряду), смолисто-асфальтенових речовин, гетероатомних сполук та ін.

Використання ІЧ спектрометрії нині є загальноприйнятим підходом під час виконання комплексних досліджень складу нафт різних родовищ. Структурно-груповий склад нафти та компонентів визначається за інтенсивністю характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах із використанням загальної базової лінії з фіксованими точками 1850 та 650 cm^{-1} (рис. 5.27).

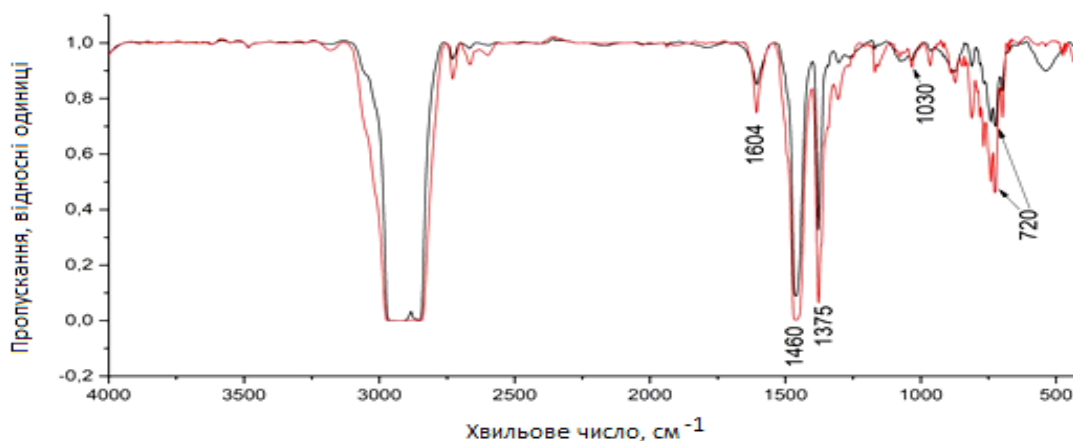


Рис. 5.27. ІЧ спектри пропускання нафт з двох різних родовищ

Для середньої молекули оцінюється вміст метиленових груп (CH_2) за смугою поглинання 720 см^{-1} , метильних груп (CH_3) за смугою поглинання 1380 см^{-1} , сульфоксидних груп (SO) за смугою поглинання 1030 см^{-1} , карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$) в області $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, ароматичних зв'язків ($\text{C}=\text{C}$) за смугою поглинання 1600 см^{-1} [22].

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Як приготувати зразок для вимірювання ІЧ-спектра?
2. До якої фракції необхідно подрібнити досліджуваний зразок?
3. Будова та принцип дії ІЧ Фур'є-спектрометра.
4. Чим відрізняються спектри пропускання та спектри поглинання?
5. Наведіть типи коливань молекул при ІЧ опроміненні.
6. Як вимірюють фон? Навіщо виконувати цю процедуру?
7. З якою метою пресують таблетки з порошку досліджуваного зразка?
8. Як пов'язане хвильове число із довжиною хвилі.
9. Яку інформацію можна отримати із ІЧ-спектрів?
10. Що є джерелом безперервного спектра в інфрачервоній області спектра?
11. Навіщо для знімання ІЧ спектрів поглинання порошкоподібних або дрібнокристалічних речовин використовуються імерсійні середовища вазелінової олії або KBr ?
12. Наведіть основний фізичний закон, який використовується для кількісного аналізу в ІЧ-спектроскопії.
13. Наведіть основні принципи якісного аналізу за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.
14. Опишіть фізичну суть закону Бугера–Ламберта–Бера.
15. Як проводиться кількісний аналіз за ІЧ-спектрами?
16. Як проводять інтерпретацію спектрів вільної та зв'язаної води методом порівняння?
18. Що таке «характеристичні» частоти?



6 АНАЛІЗ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ РЕЧОВИН

6.1 Основні характеристики високодисперсних і пористих матеріалів

Дисперсні матеріали широко використовуються у різних галузях хімічної технології. Залежно від способу їх отримання можливе формування як непористих частинок, так і матеріалів із розвиненою пористою структурою, що містять канали або порожнечі.

Однією з основних характеристик дисперсних матеріалів є величина питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$, що являє собою площу міжфазної поверхні, віднесену до одиниці об'єму дисперсної фази (об'єму пористого матеріалу) або маси дисперсної фази (маси пористого матеріалу) m [24]:

$$S'_{\text{пит}} = \frac{S}{V}, \quad (6.1)$$

або, в залежності від маси та густини ρ пористого матеріалу:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho} = \frac{S'_{\text{пит}}}{\rho}, \quad (6.2)$$

Якщо система відноситься до вільнодисперсних, то питома площа поверхні безпосередньо пов'язана з розміром частинок таким співвідношенням:

$$S_{\text{пит}} = \frac{k}{a\rho}, \quad (6.3)$$

де a – мінімальний розмір частинок; ρ – густина частинок; k – коефіцієнт форми частинок (для частинок у формі куба або сфери $k = 6$; для частинок у формі стрижня $k = 4$; для частинок у формі пластин $k = 2$).

Як випливає з рівняння (6.3), величина питомої площі поверхні обернено пропорційна розміру частинок: чим менший їх розмір, тим більша величина питомої площі поверхні.

Високе значення питомої площі поверхні можуть мати пористі матеріали, тобто матеріали, в об'ємі яких є порожнини, канали або порожнечі.

Для опису властивостей пористих матеріалів, крім питомої площі поверхні, часто використовують такі параметри, як пористість і питомий об'єм пор.

Пористість Π визначається як об'єм усіх пор V_p , віднесений до загального об'єму пористого тіла $V_{\text{заг}}$:



$$\Pi = \frac{V_p}{V_{\text{заг}}}. \quad (6.4)$$

Питомий сумарний об'єм ($V_{\text{пит}}, \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$) розраховується як об'єм усіх пор, віднесений до маси пористого тіла m :

$$V_{\text{пит}} = \frac{V_p}{m}. \quad (6.5)$$

Не менш важливими характеристиками є розмір пор та розподіл пор за розмірами, для розрахунку яких необхідне введення певних модельних уявлень, що стосуються форми зразка, яка, у свою чергу, залежить від структури пористого матеріалу [24].

Типи структур пористих матеріалів. Структура пористого матеріалу залежить від способу отримання. Розрізняють пористі тіла з корпускулярною, кристалічною та губчастою структурами.

Корпускулярна структура належить до структур додавання й утворюється за рахунок зростання великої кількості окремих елементів – первинних частинок (корпускул). Порами в даному випадку є проміжки між частинками, що зрослися.

Як вихідні речовини для отримання пористих матеріалів корпускулярної структури використовують золі та вискодисперсні порошки.

Розмір пор у матеріалі з корпускулярною структурою визначається розмірами вихідних частинок, щільністю їх упаковки і ступенем їх зрощення (спікання), а форма пор, переважно, визначається формою частинок і щільністю їх упаковки.

Глобулярна структура утворюється коли вихідні частинки мають форму, близьку до сферичної. При використанні пластинчастих частинок утворюється шарувата структура, а у випадку голкоподібних або ниткоподібних частинок – пориста волокниста структура.

Губчаста пориста структура відноситься до структур віднімання. Для її отримання використовується непористий матеріал, в якому за допомогою будь-якої обробки (агресивними газами або рідинами) в результаті топохімічних перетворень формується пориста структура. Пори в даному випадку є порожнинами, каналами або щілинами в суцільній твердій матриці.

До матеріалів із губчастою пористою структурою відносяться пористе скло,

активоване вугілля, скелетні каталізатори, целюлозні фільтри та ін.

Пористі матеріали із *кристалічною* структурою представлені цеолітами – нестехіометричними сполуками класу алюмосилікатів із загальною формулою $(\text{MeO})_n(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Пори в цих матеріалах є частиною кристалічної ґратки, і їх відмінністю є правильна геометрична форма каналів та їх певний розмір [24].

Класифікація пор за розмірами. Ця класифікація була запропонована М. М. Дубініним, а потім офіційно прийнята Міжнародною спільнотою з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC). Згідно цієї класифікації всі пори поділяються на три класи: макро-, мезо- і мікропори. Кожному класу пор відповідає свій механізм адсорбції.

Макропори – пори, розміри яких перевищують 50 нм (у деяких літературних джерелах вказується межа області 150–200 нм). Питома площа поверхні цих матеріалів невелика і становить близько 0,5–2,0 м²/г. Виходячи з такого значного розміру пор кривизною поверхні можна знехтувати порівняно з розмірами молекул більшості адсорбатів, що дозволяє розглядати поверхню стінок пор як плоску (рис. 6.1) [24].

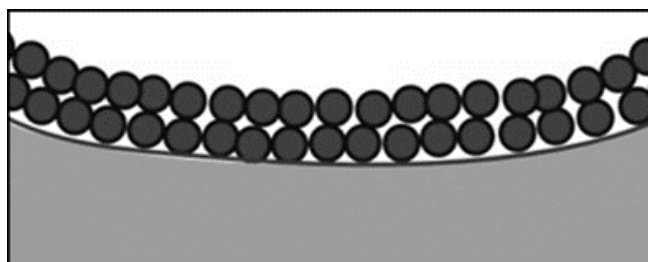


Рис. 6.1. Схематичне зображення макропори

Адсорбція відбувається з утворенням адсорбційної плівки на поверхні матеріалу. Для опису адсорбції на макропористих матеріалах можуть бути використані, наприклад, теорії Ленгмюра або Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ). Як правило, основною характеристикою цього класу матеріалів є питома площа поверхні.

Мезопори – пори, розміри яких знаходяться в інтервалі від 2 до 50 нм. Питома

площа поверхні цього класу матеріалів становить від 10 до 500 м²/г. У даному випадку розміри пор значно менші, ніж у макропор, тому знехтувати кривизною поверхні неможливо (рис. 6.2). Утворення полімолекулярної плівки на стінках таких пор закінчується капілярною конденсацією.

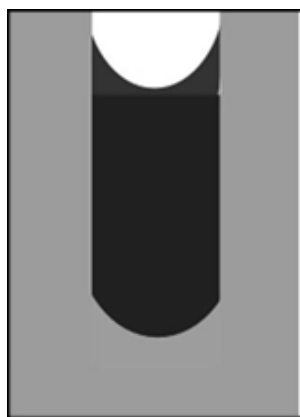


Рис. 6.2. Схематичне зображення мезопори

Для опису адсорбції у мезопорах використовується теорія капілярної конденсації. Крім значення $S_{\text{пит}}$, мезопористі матеріали, як правило, характеризуються розподілом об'єму або площі поверхні пор за їх розмірами [24].

Мікропори – пори, розміри яких менше 2 нм. Питома площа поверхні таких матеріалів може сягати 1000–2000 м²/г. Внаслідок малих розмірів пор при адсорбції спостерігається посилена взаємодія «адсорбат–адсорбент». Адсорбція відбувається у всьому об'ємі мікропор без утворення адсорбційної плівки на їх стінках (рис. 6.3).

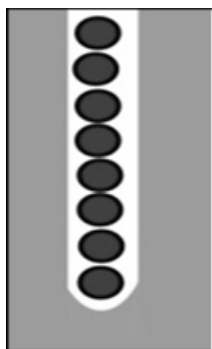


Рис. 6.3. Схематичне зображення мікропори

Для опису адсорбції на мікропористих матеріалах використовується теорія

об'ємного заповнення мікропор (теорія Дубініна). Основними характеристиками виступають розмір та об'єм мікропор.

Крім розмірів, пори можуть мати різну форму. Для моделювання властивостей пористих матеріалів використовують модельні форми пор, що найчастіше зустрічаються в пористих матеріалах. Пори можуть бути конічними, циліндричними тупиковими та наскрізними, щілиноподібними та пляшкоподібними. Як правило, реальні тверді тіла мають широкий розподіл пор за розмірами і містять пори різної форми.

Із вищеназваних характеристик, для пористих матеріалів використовуються наступні:

- питома площа поверхні – $S_{\text{пит}}$;
- пористість – Π ;
- питомий об'єм пор – $V_{\text{пит}}$;
- розмір пор – r_p (радіус пори) та d_p (ширина щілинної пори);
- розподіл пор за розмірами.

Між цими характеристиками існує взаємозв'язок, що визначається формою пори [24]:

- для сферичних (конічних/пляшкоподібних):

$$S_{\text{пит}} = \frac{3V_p}{r_p}; \quad (6.6)$$

- для циліндричних:

$$S_{\text{пит}} = \frac{2V_p}{r_p}; \quad (6.7)$$

- для щілиноподібних:

$$S_{\text{пит}} = \frac{2V_p}{d_p}. \quad (6.8)$$

Усі названі характеристики можна визначити з експериментально виміряних даних із адсорбції газів або пари на досліджуваному матеріалі.



6.2 Основи аналізу та обробки адсорбційних даних

Адсорбція як явище. Адсорбція – явище перерозподілу компонентів між об’ємною фазою та поверхневим шаром. Адсорбція відноситься до мимовільних процесів, що відбуваються у гетерогенних системах на межі розділу фаз. Схематично процес адсорбції представлено на рисунку 6.4 (на прикладі мономолекулярної адсорбції) [25].

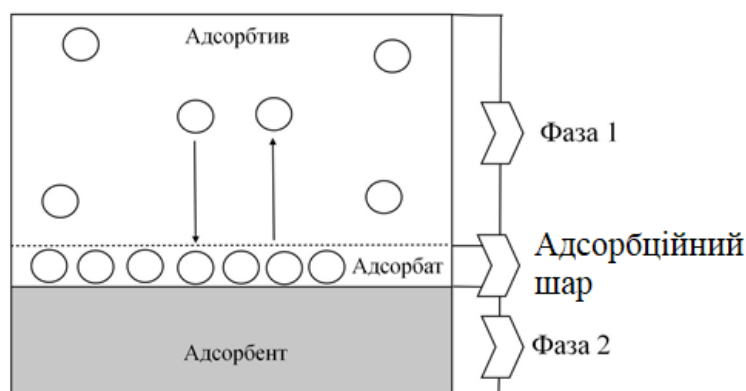


Рис. 6.4. Схематичне зображення адсорбції з газової фази
на твердому адсорбенті

Відповідно до рекомендацій IUPAC, в адсорбції прийнято таку термінологію. Фаза, де відбувається адсорбція (фаза, яка формує поверхню), називається *адсорбентом*. Речовина, що адсорбується, називається *адсорбатом*. Поки ця речовина знаходиться в об’ємній (наприклад, у газовій) фазі і ще не адсорбувалася на поверхні твердого тіла, вона носить назву *адсорбтив* (проте, цією різницею досить часто нехтують і використовують у всіх випадках один термін – адсорбат). Шар адсорбату на поверхні називається адсорбційним шаром. Усе разом називається адсорбційною системою.

Крім адсорбції – переходу компонента з об’єму фази на міжфазну поверхню – існує і зворотний процес – десорбція – перехід компонента з поверхні в об’єм фази. Якщо швидкості цих процесів однакові, настає адсорбційна рівновага.

Існує три типи взаємодії, які можуть призвести до адсорбції: фізична взаємодія, хімічна взаємодія та іонний обмін. При фізичній взаємодії адсорбція відбувається за

рахунок дії сил Ван-дер-Ваальса. Фізична взаємодія відноситься до слабких взаємодій, за яких адсорбовані молекули не змінюють своєї хімічної природи. Фізична адсорбція, як правило, є оборотною.

При хімічній адсорбції (хемосорбції) утворюється новий хімічний зв'язок між адсорбатом та адсорбентом. Як правило, хімічна адсорбція відноситься до незворотних процесів.

Іонообмінна адсорбція протікає за рахунок обміну іонами між адсорбентом та розчином.

У цьому посібнику будуть розглянуті рівняння та теорії, що описують фізичну адсорбцію газів та пари на твердих тілах [25].

Величину адсорбції (моль/м², моль/кг) характеризують кількістю адсорбованої речовини (числом молей n), віднесеною до одиниці маси (m) або площі поверхні адсорбента (S):

$$A = \frac{n}{S} \quad (6.9)$$

або, у випадку віднесення числа молей до одиниці маси адсорбента:

$$A = \frac{n}{m}. \quad (6.10)$$

Основним рівнянням, що описує рівновагу в адсорбційній системі, є термічне рівняння адсорбції:

$$A = f(p, T), \quad (6.11)$$

з якого випливає, що у стані рівноваги кількість адсорбованої речовини є функцією двох змінних – рівноважного тиску (p) і температури (T). Для зручності, у вивченні адсорбції одну з цих трьох величин (A , p , T) підтримують постійною, і досліджують взаємозв'язок двох інших.

Якщо підтримувати постійною величину тиску, то отримують *ізобару* – залежність величини адсорбції від температури при постійному тиску:

$$A = f(T)p. \quad (6.12)$$

За сталості величини адсорбції отримують *ізостеру* – залежність тиску від температури:

$$p = f(T)A. \quad (6.13)$$

Але найчастіше користуються *ізотермою адсорбції* – залежністю величини адсорбції від тиску адсорбату за постійної температури:

$$A = f(p)T \quad (6.14)$$

Досить часто тиск виражають у відносних одиницях як частку від тиску насиченої пари адсорбату p_s . Така величина називається відносним тиском і позначається $\frac{p}{p_s}$.

Залежно від механізму адсорбції та характеру взаємодії молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту, форма ізотерми може істотно змінюватися. Оскільки під час адсорбції відбувається взаємодія молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту, це дозволяє використовувати даний процес для вивчення як адсорбційної взаємодії, так і характеристик твердого тіла, найважливішими з яких є питома площа поверхні, об'єм пор і розподіл пор за розмірами [25].

Зв'язок форми ізотерми з механізмом адсорбції. Для якісного аналізу ізотерм використовується класифікація ізотерм за Брунауером (або класифікація за Брунауером–Демінгом–Теллером, див. рис. 6.5), в основі якої лежить взаємозв'язок форми ізотерми з механізмом адсорбції. Отже, співставлення експериментально отриманих даних із формою ізотерми даної класифікації дозволяє зробити припущення щодо механізму адсорбції та розміру пор у досліджуваному матеріалі.

Відповідно до даної класифікації, існує кілька типів ізотерм адсорбції.

Тип I – ізотерма «ленгмюрівського типу», для якої характерне припинення зростання величини адсорбції за малих та середніх значень відносного тиску. Такий тип ізотерм зустрічається у двох випадках [24,25]:

- за умови перебігу процесу мономолекулярної адсорбції на макропористих адсорбентах, коли спостерігається сильна взаємодія «адсорбат–адсорбент»;
- за умови адсорбції на мікропористих адсорбентах.

На відміну від першого випадку, за наявності мікропор на ізотермі спостерігатиметься «крутий» підйом в області невисоких значень відносного тиску ($\frac{p}{p_s} < 0,1$), що обумовлено адсорбційним потенціалом. Крім того, питома площа поверхні мікропористих зразків значно перевищує питому площу поверхні



макропористих або непористих тіл.

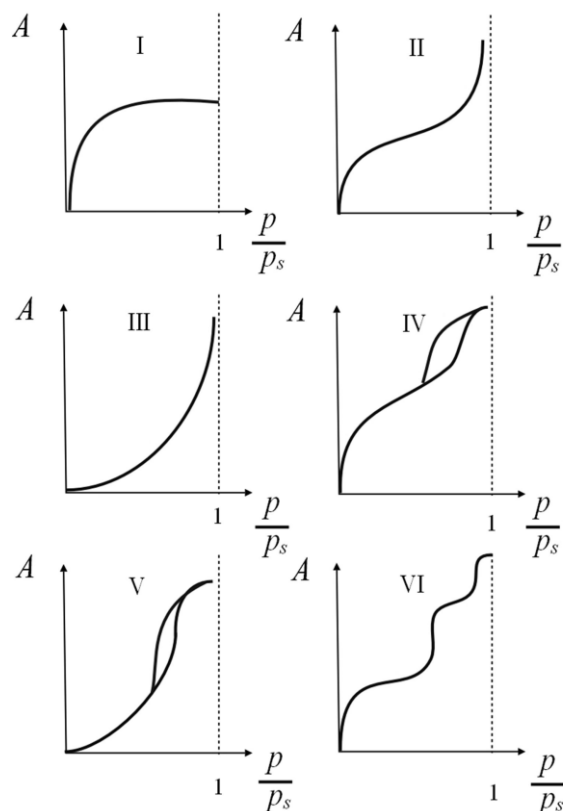


Рис. 6.5. Типи ізоTERM адсорбції за класифікацією Брунауера

Тип II – «S-подібна ізоТерма». Така форма ізоТерми свідчить про перебіг полімолекулярної адсорбції та, як правило, характерна для дисперсних макропористих та непористих матеріалів.

Тип III – «увігнута ізоТерма». Характерна для адсорбції речовин зі слабкою взаємодією «адсорбат–адсорбент» на непористих матеріалах. На початковій ділянці ізоТерми, через слабку взаємодію «адсорбат–адсорбент», спостерігається незначна адсорбція. В міру заповнення поверхні адсорбованими молекулами адсорбція зростає, оскільки молекули адсорбату взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж із поверхнею адсорбенту.

Тип IV – має початкову ділянку, схожу з типом II, що свідчить про перебіг полімолекулярної адсорбції, та ділянку, що свідчить про наявність капілярної конденсації у мезопорах.



Тип V – також має дві характерні ділянки – спочатку ізотерма є увігнутою (тип III), а потім з'являється ділянка, характерна для капілярної конденсації на мезопористих матеріалах.

Тип VI – «ступінчаста ізотерма». Характерна для полімолекулярної адсорбції адсорбату зі слабкою міжмолекулярною взаємодією на однорідній поверхні непористих матеріалів.

Для характеристики пористої структури досліджуваного матеріалу необхідно експериментально отримати ізотерму адсорбції, ідентифікувати її, обрати відповідні теорії та рівняння для розрахунків основних характеристик адсорбенту [25].

Експериментальні методи вимірювання величини адсорбції. Поділяються на статичні та динамічні. При використанні статичних методів адсорбент поміщається в замкнуту систему, і вимірюється або витрата адсорбату з газової фази, або його накопичення на адсорбенті.

У динамічних методах адсорбент знаходиться в колонці, підключеній до проточної системи. Через колонку проходить газ-носій, що містить адсорбат. Вимірюють зміну концентрації адсорбату в газі-носії до та після колонки [25].

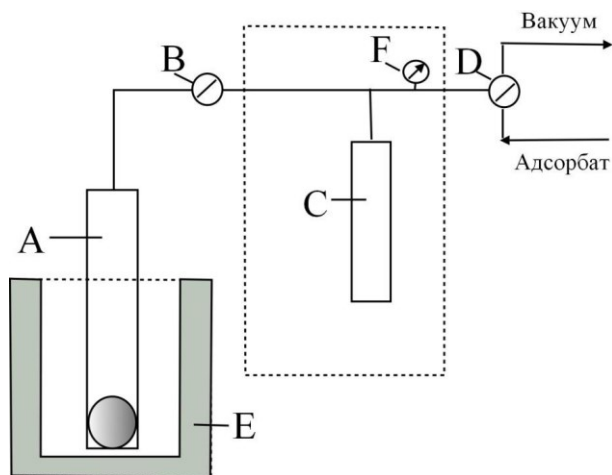
Статичні методи вимірювання адсорбції. Вимірювання величин адсорбції статичним методом здійснюється у вакуумних установках. Залежно від параметра, що фіксується, розрізняють об'ємний (волюмометричний) метод і ваговий (гравіметричний).

Об'ємний (волюмометричний) метод. Як зазначалося вище, об'ємний метод полягає у вимірюванні втрат адсорбату з газової фази. Принципова схема волюмометричної установки представлена на рисунку 6.6. Вимірювальна система в найпростішому випадку складається з ампули (А) об'ємом V_1 , каліброваного об'єму – ампули (С) та трубок об'ємом V_2 , сполучених кранами (В, D), приладу для вимірювання тиску (F), системи для вимірювання та дозування об'єму газу, а також посудини Дьюара (Е).

Адсорбент із відомою масою поміщається в ампулу А, що відділена від вимірювальної системи краном В. Перед початком вимірювань проводиться



калібрування об'ємів V_1 і V_2 за гелієм. Після дегазації від гелію здійснюється подача певної порції адсорбату (n_0 , за відповідного тиску p_0) в дозувальний об'єм V_2 при закритому крані. Після відкриття крану адсорбат перерозподіляється між об'ємами V_1 і V_2 , а частина його адсорбується на досліджуваному зразку. Через деякий час встановлюється адсорбційна рівновага та вимірюється рівноважний тиск p_1 . Потім проводять аналогічні вимірювання, дозуючи наступні порції адсорбату [26].



A, C – ампули, B, D – крани, F – прилад для вимірювання тиску, E – посудина Дьюара

Рис. 6.6. Принципова схема волюмометричної установки

Кількість адсорбованої речовини розраховують за рівняннями стану з відповідних об'ємів ємностей, що містять газ, та його тиску. Так, наприклад, після встановлення адсорбційної рівноваги кількість адсорбату в газовій фазі n_r знаходиться за рівнянням:

$$n_r = \frac{p_1(V_1 + V_2)}{RT}, \quad (6.15)$$

де p_1 – тиск після встановлення адсорбційної рівноваги; V_1 – об'єм ампули; V_2 – калібрований об'єм; T – температура.

Величина адсорбції буде розраховуватися згідно співвідношення:

$$A = n_0 - n_r = \frac{p_0 V_1}{RT} - \frac{p_1 V_1}{RT} - \frac{p_1 V_2}{RT}. \quad (6.16)$$

Слід зазначити, що в більшості випадків адсорбція проводиться за низьких температур, і ампула знаходиться в посудині Дьюара із температурою $T_{\text{адс}}$, яка

відрізняється від температури вимірювальної частини установки. У цьому випадку в розрахунках використовується приведення до нормальним умов із введенням, за необхідності, поправок на неідеальність газу.

Величина V_l , що використовується у розрахунках за рівняннями (5.15) та (6.16), має містити поправку на вільний об'єм, який визначають калібруванням інертним газом вимірювальної ампули з адсорбентом. Як правило, для цього використовується гелій. У вимірювальну систему подається гелій за кімнатної температури і вимірюється рівноважний тиск. Аналогічне вимірювання проводять за температури проведення адсорбції. За різницею тисків гелію за різних температур розраховується величина вільного об'єму. Точність вимірювання величини адсорбції об'ємним методом визначається точністю вимірювання об'єму, тиску, точністю термостатування, а також точністю визначення вільного об'єму.

Нині ряд зарубіжних фірм здійснює випуск високоточних автоматичних установок із комп'ютерним управлінням та обробкою даних, заснованих на об'ємному методі вимірювання адсорбції. Це прилади фірм Micromeritics (США), Quantachrome (США), Beckman Coulter, Carlo Erba (Італія), Porotec (Німеччина), Coultronics (Франція), Hiden Analytica (Великобританія), Bel Japan (Японія), Ohkura (Японія) та ін [26].

Ваговий метод. Ґрунтується на визначенні зміни маси адсорбенту в процесі адсорбції. Принципова схема установки представлена на рисунку 6.7. Вимірювальна система включає ампулу з досліджуваним зразком (А), ваги, кран (D), посудину Дьюара (Е) і систему дозування газу [25].

У ранніх установках для вимірювання маси зразка використовувалися терези Мак-Бена, основним елементом яких була кварцова спіраль (В) – пружина з прикріпленою філіжанкою з адсорбентом, яка розтягувалась пропорційно до зміни його маси. Розтягування спіралі фіксувався катетометром.

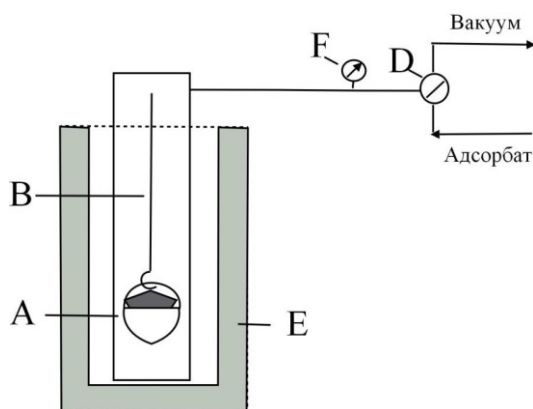
У нинішній час замість терезів Мак-Бена використовуються високочутливі мікроваги, що дозволяють проводити автоматизовані вимірювання.

Процес вимірювання адсорбції полягає у періодичній зміні тиску адсорбату. За допомогою крана D в ампулу здійснюється подача порції адсорбату. Після



встановлення рівноваги фіксується маса зразка. Для отримання ізотерми адсорбції в ампулу подаються наступні порції адсорбату і вимірювання повторюють.

Автоматизовані установки, засновані на ваговому методі, також серійно випускаються рядом зарубіжних фірм: Hiden Analytical (Велика Британія), Rubotherm (Німеччина), Sartorius (Німеччина) та ін.



A – ампула, B – пружина, D – кран, E – посудина Дьюара, F – вимірювач тиску

Рис. 6.7. Принципова схема вагової установки

У ваговому методі точність вимірювання величини адсорбції визначається точністю вимірювання маси та тиску. Сучасні мікроваги мають досить високу чутливість (порядку 10^{-7} г), проте вимірювання обмежені з боку максимально допустимої величини наважки (частки грама) [26].

Динамічні методи. Серед динамічних методів найбільшого поширення набули газохроматографічні методи: фронтальний, імпульсний та метод термічної десорбції. Для дослідження адсорбент вноситься в колонку. Основним елементом вимірювальної системи є детектор, що реєструє концентрацію адсорбату в газі-носії до і після адсорбції. Залежно від типу детектора фіксуються різні властивості газової суміші: теплопровідність, іонізація газу тощо. На відміну від статичних, динамічні методи вимагають застосування спеціальної вакуумної апаратури [26].

Метод теплової десорбції. Принципова схема установки включає: вузол підготовки газової суміші, колонку з адсорбентом, аналізатор концентрації адсорбату в газовій суміші (детектор) та вимірювач витрати газу.

Газову суміш (газ-носії та адсорбат) пропускають через колонку з адсорбентом

за постійної швидкості. Як газ-носій, як правило, використовується гелій, а як адсорбат – азот або аргон.

У випадку пропускання газової суміші за кімнатної температури адсорбція практично не відбувається, і склад газової суміші однаковий до і після колонки. Після охолодження колонки до температури кипіння рідкого азоту відбувається зміна складу газової суміші за рахунок адсорбції, що фіксується приладом. Після встановлення рівноваги адсорбція припиняється, і склад суміші на вході та виході знову стає однаковим. Потім, підвищуючи температуру, десорбують поглинений адсорбат у потік газової суміші. Після вилучення з поверхні всього адсорбату склад суміші відновлюється. Зміни концентрації суміші при адсорбції і десорбції реєструються детектором теплопровідності. Вихідні дані реєструються у вигляді хроматографічного піка на стрічці автоматичного потенціометра або на екрані персонального комп'ютера.

Величину адсорбції або десорбції знаходять за площею відповідного піку, використовуючи калібрувальні дані. Для калібрування в потік газу-носія вводять відому порцію адсорбату і зіставляють її з площею зареєстрованого піка.

Незважаючи на те, що описаним методом отримують тільки одну точку на ізотермі у разі використання газової суміші даного складу, завдяки простоті апаратурного оформлення і високій продуктивності цей метод широко використовується для експресних вимірювань питомої площі поверхні.

На основі методу теплової десорбції серійно виробляються такі установки: Колір-211, ГХ-1, Сорбтомер, FlowSorb Micromeritics, Quantosorb Quantachrome [26].

Імпульсний метод. У потік газу-носія вводиться певна кількість (так званий імпульс) адсорбату. У разі проходження газової суміші через колонку з адсорбентом відбувається спочатку повне поглинання адсорбату. Потім (якщо адсорбція оборотна) газ-носій, що безперервно надходить, вимиває адсорбовану речовину. Зміна концентрації реєструється на виході детектором і відбивається на хроматограмі у вигляді піку, площа якого пропорційна введеній кількості адсорбату.

Форма піку певним чином пов'язана з ізотермою адсорбції, математична обробка якої дозволяє за одним піком розрахувати всю ізотерму адсорбції [26].

6.3 Отримання та обробка адсорбційних даних із використанням аналізатора GEMINI

6.3.1 Загальна характеристика аналізатора GEMINI

У цьому розділі на прикладі сучасного обладнання – автоматичного аналізатора GEMINI (Micromeritics) буде детально розглянуто процедуру підготовки зразків, проведення вимірювань та аналізу адсорбційних даних [25].

GEMINI є серією автоматичних експрес-аналізаторів питомої площі поверхні та пористості, що випускаються фірмою Micromeritics. В аналізаторах цієї серії використовується статичний волюмометричний метод аналізу. Через особливості розробленої конструкції (наявність двох пробірок для вимірювань – балансної та пробірки з досліджуваним зразком) відсутні похибки, пов'язані з вільним об'ємом та термічною дифузією.

Аналізатор має досить компактні розміри. Модельний ряд представлений декількома моделями: Gemini 2390a та Gemini 2390t. Основна відмінність моделі Gemini 2390t полягає у можливості одержання, крім ізотерми адсорбції, також ізотерми десорбції.

Вимірювальний комплекс складається з аналізатора, станції дегазації (рис. 6.8) та вакуумних насосів [25].

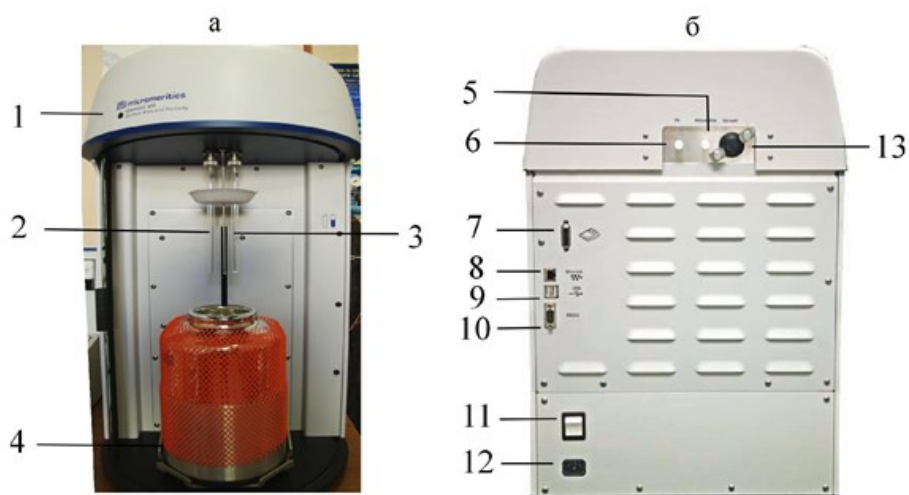


Рис. 6.8. Зображення аналізатора GEMINI та станції дегазації

Станція дегазації дозволяє нагрівати зразок у потоці інертного газу або вакуумі

(для видалення фізично адсорбованих компонентів із поверхні) та готувати до шести зразків одночасно.

На передній панелі аналізатора (рис. 6.9) розташовані: індикатор живлення 1, пробірка з досліджуваним зразком 2, балансна пробірка 3 і підйомник посудини Дьюара 4. На задній панелі розташовані порти введення адсорбату 5 та гелію 6, штуцер для підключення вакууму 13. Збоку, на задній панелі, розташовані необхідні роз'єми для підключення клавіатури 7, комп'ютера 8, USB 9 і порти RS-232 10, кнопка увімкнення / вимкнення 11, роз'єм для підключення кабелю живлення 12.



1 – індикатор живлення, 2 – пробірка з досліджуваним зразком, 3 – балансна пробірка, 4 – підйомник посудини Дьюара, 5 – порт введення адсорбату, 6 – порт введення гелію, 7 – роз'єми для підключення клавіатури, 8 – роз'єм для підключення комп'ютера, 9 – роз'єм USB, 10 – роз'єм RS-232, 11 – кнопка увімкнення/вимкнення, 12 – роз'єм для підключення кабелю живлення, 13 – штуцер для підключення вакууму

Рис. 6.9. Зображення передньої та задньої панелей аналізатора GEMINI

Для управління аналізатором є вбудоване програмне забезпечення, яке дозволяє ним керувати без підключення зовнішнього комп'ютера. У цьому випадку керування здійснюється за допомогою спеціальної невеликої клавіатури, а виведення результатів аналізу проводиться на принтер, також підключений безпосередньо до аналізатора [25].

Є також можливість керувати аналізатором через персональний комп'ютер, що



працює у середовищі Windows. За допомогою програми можна створити необмежену кількість файлів з умовами аналізу, інсталяційних файлів і використовувати їх багаторазово. Файли для кожного зразка можуть бути збережені і надалі знову використані для порівняння зразків або нового аналізу.

Ці особливості зменшують тривалість аналізу та підвищують його продуктивність. Дані по кожному зразку автоматично обчислюються та виводяться на друк, як у табличній, так і в графічній формі.

6.3.2 Підготовка зразків

Зразки для вимірювань можуть бути порошками, монолітними матеріалами, волокнами або нанесеними матеріалами. У випадку монолітних матеріалів їх необхідно подрібнити [25].

Зважування зразка. Для зважування зразка необхідно:

1. Помістити порожню пробірку з пробкою зі спеціальним пінопластовим тримачем на аналітичні терези (рис. 6.10);
2. Обнулити (тарувати) показники терезів;
3. Помістити в пробірку досліджуваний зразок;
4. Записати отримане значення.

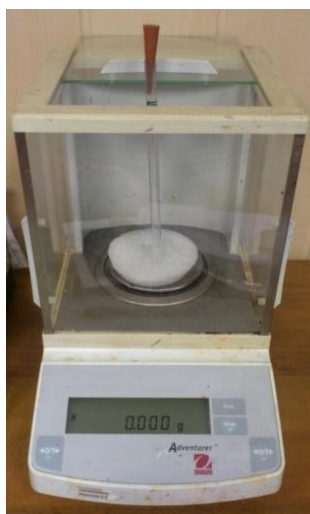


Рис. 6.10. Зважування зразка



У процесі підготовки зразка не слід торкатися його руками, тому що це призведе до появи забруднень, що важко видаляються. Для розміщення високодисперсних матеріалів варто використовувати спеціальну лійку, що входить до комплекту аналізатора (рис. 6.11).



Рис. 6.11. Заповнення пробірки за допомогою лійки

Вибір пробірки для вимірювань. До комплекту аналізатора входять три типи пробірок (рис. 6.12), що відрізняються довжиною та об'ємом. Якщо потрібно провести вимірювання питомої площі поверхні за методом БЕТ, можна використовувати пробірку 1. Якщо питома площа поверхні зразка не велика, використовують пробірку більшого об'єму 2.

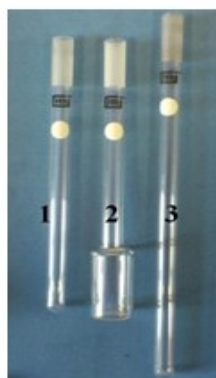


Рис. 6.12. Різні типи пробірок

Вимірювання повної кривої адсорбції / десорбції може тривати кілька годин;



тому важливо, щоб зразок залишався в середовищі рідкого азоту, і для таких вимірювань необхідно використовувати довгу пробірку 3 [25].

Вибір маси зразка. Якщо питома площа поверхні зразка невелика (менше $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$), маса наважки має становити не менше 1,0 г. Максимальна маса наважки визначається об'ємом, який займає зразок. Вона не може перевищувати об'єм, який безпосередньо перебуватиме в комірці, що обігривається, в станції дегазації. За великих значень питомої площі поверхні масу наважки зразка можна зменшити. Якщо значення питомої площі поверхні становлять понад $200 \text{ м}^2/\text{г}$, масу зразка краще зменшити до 0,2 г (інакше тривалість аналізу істотно збільшиться через тривале встановлення адсорбційної рівноваги).

Дегазація зразка. Для проведення дегазації необхідно:

- пробірку зі зразком помістити в станцію дегазації;
- задати максимальну температуру дегазації;
- після проведення дегазації витягти пробірку зі станції дегазації та помістити в аналізатор.

Вибір способу проведення дегазації. Станція дегазації дозволяє проводити підготовку зразка двома способами. Перший спосіб (рис. 6.13, а) полягає у витримуванні зразка, що нагрівається, у вакуумі. Для цього пробірка зі зразком поміщається в комірку станції дегазації, з'єднується з вакуумною системою, після чого перемикач ставиться в положення «вакуум». Після завершення дегазації зразок необхідно заповнити інертним газом. Для цього перемикач переводиться в положення «газ» на 1–2 хвилини, після чого подачу газу необхідно відключити, перемкнувши перемикач у положення «вимкнено». Після цього пробірку з матеріалом, що досліджується, можна вийняти з комірки і помістити в аналізатор.

Другий спосіб (рис. 6.13, б) застосовується, коли досліджувані матеріали є високодисперсними і виносяться потоком в процесі вакуумування. Для дегазації таких зразків використовується нагрівання в струмені інертного газу. Для цього пробірка зі зразком поміщається в комірку станції дегазації, в якій міститься трубка, що підключається до магістралі дегазатора і забезпечує подачу інертного газу безпосередньо в комірку зі зразком [25].



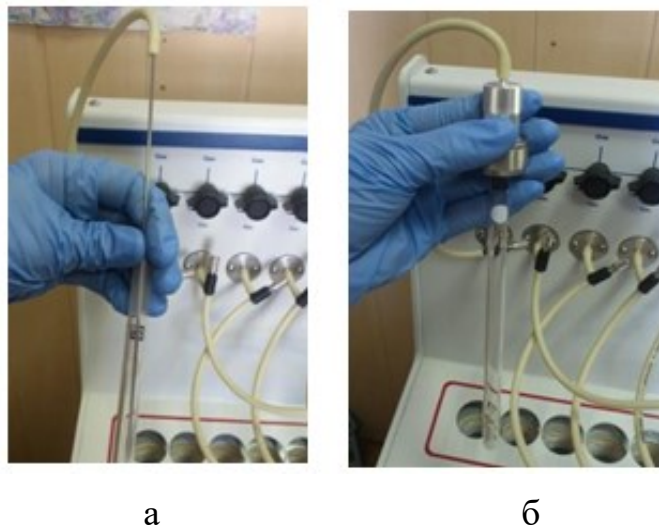


Рис. 6.13. Дегазація зразка вакуумуванням (а) та в струмені азоту (б)

Вибір тривалості та температури проведення дегазації. Дегазація проводиться для видалення з поверхні зразка усіх фізично адсорбованих компонентів. Для дегазації оксидних матеріалів достатньо 4–6 годин за температури 250–350 °С. Виняток можуть становити вуглецеві та інші мікропористі матеріали, для яких рекомендована температура становить 150 °С, але тривалість дегазації може бути значно збільшена. У випадку, коли використовується вакуумування, повноту видалення компонентів можна спостерігати за показниками датчика тиску, розташованого у верхній частині станції дегазації, із досягненням необхідного рівня тиску дегазація може бути припинена.

Процес дегазації проводиться згідно таких вимог [26]:

- температура проведення дегазації не повинна викликати будь-яких змін у зразку: фазових переходів, сублімації або хімічних перетворень;
- якщо отримання зразка супроводжувалося випалюванням, то температура дегазації повинна бути нижчою, ніж температура отримання зразка, на 50–100 °С;
- особливої обережності слід дотримуватися під час підготовки полімерних матеріалів. Підвищені температури можуть спричинити незворотні зміни їх структури.



Після проведення дегазації необхідно повторно зважити зразок та записати отримані значення.

Розміщення зразків у аналізаторі. У порті аналізатора є два роз'єми для розміщення зразків (рис. 6.14). У лівий поміщається балансна порожня пробірка, а в правий – пробірка з досліджуваним зразком. Для розміщення пробірок необхідно:

- послабити зовнішню гайку;
- помістити пробірку в отвір;
- загорнути зовнішню гайку;
- помістити пінопластову кришку, просунувши пробірки крізь спеціальні отвори в ній.

-

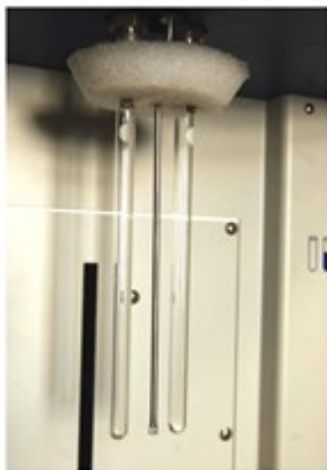


Рис. 6.14. Розміщення пробірки в аналізаторі

Підготовка посудини Дьюара:

- заповнити посудину Дьюара рідким азотом, що входить до комплекту аналізатора;
- помістити заповнену посудину на підйомний столик, що знаходиться у нижній частині аналізатора (рис. 6.15);
- закрити пластикові дверцята аналізатора;
- для отримання достовірних результатів необхідно зачекати приблизно 30 хв до початку вимірювань.
- під час заповненні посудини Дьюара та її переміщенні слід дотримуватися



особливої обережності! Посудини, що знаходяться під вакуумом, становлять потенційну небезпеку. При роботі необхідно використовувати захисні окуляри та рукавички. Заповнення посудини рідким азотом слід проводити повільно, щоб уникнути різкого перепаду температур [26].



Рис. 6.15. Розміщення посудини Дьюара в аналізаторі

Подача газів. Азот (аргон або CO_2) та гелій використовуються для проведення вимірювань. Газові балони мають бути приєднані до аналізатора мідними магістралями. Перед подачею газу необхідно оглянути балони та редуктори, щоб переконатися у відсутності їх пошкоджень.

Потім необхідно провести наступні дії:

- відкрити балонний вентиль;
- встановити необхідний тиск за допомогою манометрів. Він повинен складати 0,15–0,18 МПа;
- подати газу в аналізатор.

Увімкнення електроживлення. Для забезпечення стабільної роботи аналізатора необхідно, щоб усі увімкнення здійснювалися через джерело безперебійного живлення.

Порядок увімкнення наступний:

- увімкнути джерело безперебійного живлення;
- увімкнути форвакуумні насоси;



- увімкнути тумблер живлення на задній панелі аналізатора.

При ввімкненні аналізатора подається характерний сигнал. Коли індикатор, розташований у верхній частині передньої панелі, перестає блимати і спалахує зеленим світлом, аналізатор готовий до роботи [26].

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Дайте визначення пористості?
2. Наведіть класифікацію пористих тіл?
3. Назвіть основні типи пор формою. Наведіть формули розрахунку їх питомої площі поверхні.
4. Дайте визначення поняттям: адсорбція, адсорбент, адсорбат, адсорбтив?
5. Наведіть відмінності фізичної адсорбції, хемосорбції та іонообмінної адсорбції.
6. Чим відрізняються ізобара, ізостера та ізотерма адсорбції?
7. Наведіть типи ізотерм адсорбції залежно від характеристик адсорбенту.
8. У чому суть класифікації ізотерм адсорбції за Брунауером?
9. Наведіть відмінності статичних та динамічних методів визначення величини адсорбції.
10. Опишіть будову та принцип дії волюмометричної та вагової установки для визначення величини адсорбції.
11. Опишіть порядок отримання та обробки адсорбційних даних за допомогою аналізатора GEMINI.



ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.Г. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів. Навчальний посібник – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 152 с.
2. П'ятницький І.В. Теоретичні основи аналітичної хімії. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
3. Жаровський Ф.Г., Піліпенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.
4. Іщенко М.В. Обробка даних у хімічному аналізі. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету. – Ірпінь.: Видавництво та друкарня НУДПС України, 2017. – 69 с.
5. Аналітична хімія. Методичні вказівки для самопідготовки, проведення практичних занять і виконання лабораторних робіт. Модуль 3. Інструментальні (фізичні та фізико-хімічні) методи аналізу / Укладачі: доцент, к.х.н. Т.І. Ющенко, ст. викл. А.С. Косарева, ас. Л.В. Слободянюк – Вінниця.: Вінницький національний медичний університет імені М.І. Пирогова, 2012. – 59 с.
6. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник. Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. – К.. Ніка- Центр, 2008. – 656 с.
7. Виноградова Р.П., Цудзевич Б.А., Храпунов С.Н. Фізико-хімічні методи в біохімії. – К.: Вища школа, 1983. – 288 с.
8. Запорожець О.А. Комбіновані спектроскопічні та візуальні тест-методи аналізу. Конспект лекцій вибраних розділів спецкурсу «Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу для студентів хімічного факультету». – К.: ВПЦ «Київський університет», 2006. – 45 с.
9. Стащук В.С., Охріменко Б.А. Методичні вказівки до спецкурсу «Спектроскопія атомів і молекул». – К.: В-во Українського Міжнародного відділення товариства оптичної техніки, 2003. – 289 с.

10. Одарич В.А., Поперенко Л.В., Стащук В.С. та ін. Прикладна оптика. Оптична система: теорія, розрахунок, конструювання, технологія. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010. – 332 с.
11. Петренко П.В. Дифракційні методи структурного аналізу. Кінематичне наближення. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2005. – 248 с.
12. Погорелов В.С. Спектроскопія комбінованого розсіювання. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2004. – 289 с.
13. Якунов А.В. Методичні вказівки «Техніка та методи спектральних досліджень». – К.: ВПЦ «Київський університет», 2007. – 336 с.
14. Cazes J. Encyclopedia of Chromatography. – CRC Press, 2009. – 2850 pp.
15. Cazes J., Scott R. P.W. Chromatography Theory. – CRC Press, 2002. – 496 pp.
16. Hage D.S., Cazes J. Handbook of Affinity Chromatography. – CRC Press, 2005. – 968 pp.
17. Miller J.M. Chromatography: Concepts and Contrasts. – Wiley-Interscience, 2005. – 492 pp.
18. Nollet L.M. Chromatographic Analysis of the Environment . – CRC Press, 2005. – 1320 pp.
19. Poole C.F. The Essence of Chromatography. – Elsevier, 2003. – 930 pp.
20. Sadek P.C. Illustrated Pocket Dictionary of Chromatography. – Wiley, 2004. – 222 pp.
21. Казицина Л.А. та ін. Застосування ІЧ–, УФ– та ЯМР– спектроскопії у органічній хімії: навч. посібник / Л. А. Казицина та ін. – Київ : Вища школа, 1975. – 264 с.
22. Черних В. П. Прикладна ІЧ–спектроскопія: навч. посібник / В.П. Черних, Л.А. Шемчук. – Харків : ХНАУ, 2014. – 152 с.
23. Тхір І. Г. Фізико-хімія полімерів / І. Г. Тхір, Т. В. Гуменецький. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – 240 с.
24. Когановський А.М. Адсорбція й іонний обмін в процесах водопідготовки та очистки стічних вод: монографія / А. М. Когановський. – Київ : Наук.

думка, 1983. – 240 с.

25. Когановський А.М. Адсорбція розчинених речовин: навч. посіб. / А.М. Когановський, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. – Київ : Наук. думка, 1977. – 222 с.
26. Leon C. A. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces / C.A. Leon, L.R. Radovic // Chemistry and Physics of Carbon. – 1994. – № 1. – P. 213–310.

