

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы анализа делят на химические, физические и физико-химические. К какой группе относится метод зависит от того, что используется для определения химического состава образца или количества вещества:

- 1) если используется химическая реакция – **химический** метод;
- 2) если только физические процессы – **физический** метод;
- 3) если измеряется какое-либо физическое свойство после химической обработки системы – **физико-химический** метод. ФХМА обычно называют инструментальными, т.к. они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов.

По сравнению с классическими методами, ФХМА отличаются:

- 1) повышенной чувствительностью и избирательностью,
- 2) для анализа требуется незначительное количество анализируемого вещества,
- 3) содержание определяемого компонента может быть чрезвычайно мало,
- 4) отпадает необходимость отделения определяемых компонентов от других составных частей определяемого вещества,
- 5) отсутствие индикаторов.

Выделяют следующие **группы ФХМА**:

- *спектральные методы анализа* – основаны на измерении оптических свойств и различных эффектов, наблюдаемых при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением;
- *электрохимические методы* – используют электрохимические характеристики систем (потенциал электрода, диффузионный ток, электропроводность раствора, количество электричества, пошедшее на электродную реакцию);

- *хроматографические методы анализа* – основаны на использовании сорбции в динамических условиях, применяются для разделения и анализа однородных многокомпонентных смесей.;
- *радиометрические методы* – основаны на изучении радиоактивности веществ;
- *термические методы анализа* – изменение свойств материалов под воздействием температуры;
- *кинетические методы анализа* – основаны на измерении скорости химической реакции, которая пропорциональна концентрации определяемого вещества.

Сигнал как информативная функция состава вещества

Измеренный аналитический сигнал (АС) пробы складывается из *значимых, мешающих и шумовых сигналов*.

Значимые сигналы – это полезные сигналы. При необходимости их надо усилить, используя концентрирование.

Мешающие сигналы – это сигналы от растворителя, реагентов, мешающих веществ пробы. Они накладываются на значимые сигналы, сливаются с ними, поэтому обнаруживаются одновременно с ними. Часто мешающие сигналы необходимо устранить, используя предварительное разделение или маскирование (перевод мешающего компонента в такую форму, которая уже не оказывает мешающего влияния).

Шумовые сигналы – это сигналы, которые не имеют отношения к анализируемому веществу, но накладываются на его собственные сигналы. Они связаны с работой отдельных узлов приборов и электросети. Шумовые сигналы стараются снизить. Задача химика:

Измеренный АС пробы	Полезные АС	значимые	→ усилить
	АС фона	мешающие	→ устранить
		шумовые	→ снизить

Таким образом: Полезный сигнал = измеренный АС пробы – АС фона

Относительный характер ФХМА

Большинство ФХМА носят относительный характер, т.е. прибор калибруется по стандартным образцам, а затем определяются качественный и количественный состав исследуемого образца. Чаще всего количество вещества определяют, сравнивая интенсивность сигнала стандартного образца и исследуемого.

Исключение составляет кулонометрия: она дает возможность получать результат на основе законов Фарадея.

В качестве стандартных образцов применяются растворы, газовые смеси, сплавы с точным содержанием компонентов. К стандартным образцам применяются следующие **требования**:

- 1) стандартные образцы должны быть по составу как можно более близки к пробам;
- 2) состав образца должен быть стабилен, т.е. состав не должен изменяться во времени;
- 3) должны обладать высокой чистотой (больше 99,9 %). Образцы, для которых содержание вещества практически 100 % - эталоны (точно известный состав).

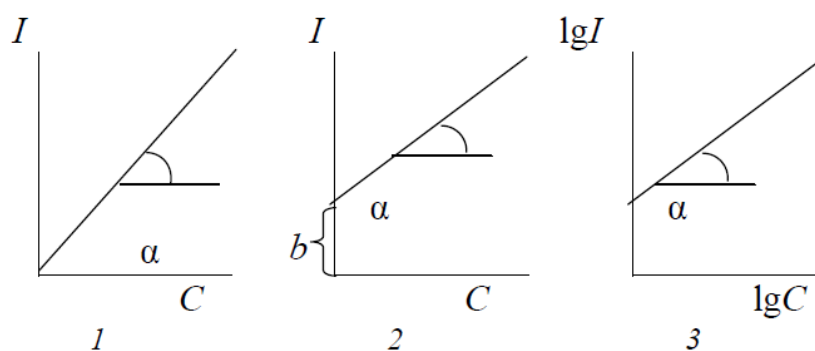
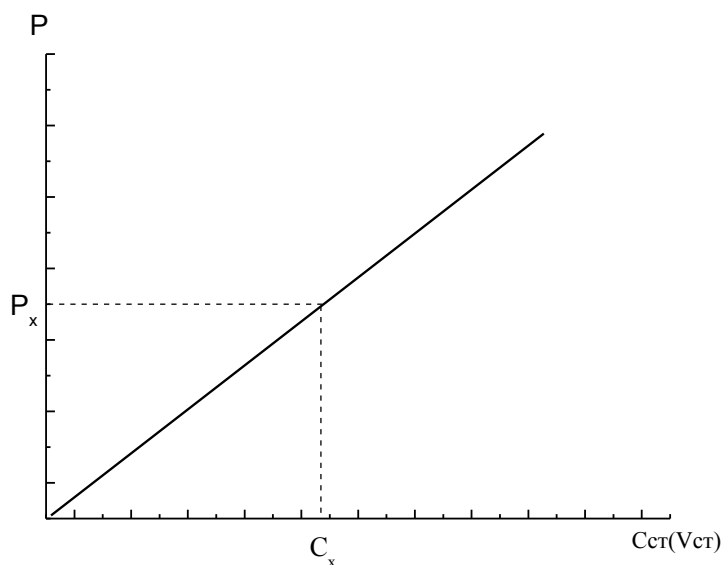
Методы определения количества вещества в ФХМА

Методы определения концентрации вещества можно разделить на прямые и косвенные (титрование). Из прямых методов наибольшее распространение получили: метод калибровочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Метод калибровочного графика

Готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого вещества, измеряют какое-либо свойство раствора (Р) в

зависимости от используемого метода (потенциал электрода, диффузионный ток, оптическая плотность) и строят график в координатах $P = f(C_{cm})$.



Градуировочные графики для уравнений связи: 1 – $I = kC$; 2 – $I = kC + b$; 3 – $I = kC^n$ (в билогарифмической системе координат)

(k – коэффициент чувствительности, $\text{tg}\alpha = k$)

Измерив свойство P_x исследуемого раствора, находят его значение на оси P и по графику определяют соответствующее значение концентрации или объема.

Особенности метода:

- ✓ График должен быть линейен, т. к. нелинейность градуировочного графика снижает точность проведения анализа;

- ✓ График должен выходить из начала координат;
- ✓ График надо периодически проверять, а при замене каких-либо реагентов, растворов, приборов, условий проведения анализа – построить заново;
- ✓ В случае большого разброса точек надо применять метод наименьших квадратов, а не строить график «на глаз», особенно при работе с малыми концентрациями.

Метод стандартов

Этот метод используется только при отсутствии систематических ошибок. Измеряют какое-либо свойство P у нескольких стандартных образцов и сравнивается с измеренным свойством исследуемого образца.

$$P_x = k \cdot C_x$$

$$P_{cm} = k \cdot C_{cm}$$

$$\frac{P_x}{P_{cm}} = \frac{C_x}{C_{cm}} \Rightarrow C_x = \frac{P_x \cdot C_{cm}}{P_{cm}}$$

Метод добавок

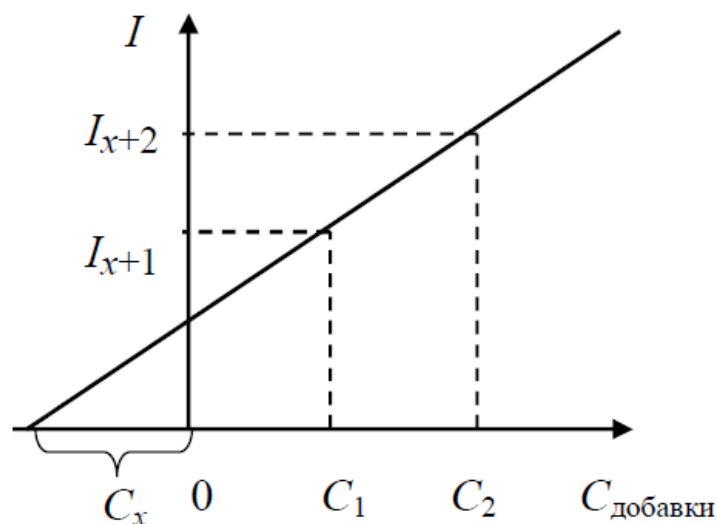
В этом методе в начале измеряют какое-либо свойство пробы:

$P_x = k \cdot C_x$, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора:

$$P_{x+cm} = k(C_x + C_{cm})$$

$$C_x = \frac{P_x}{k} = \frac{P_x}{P_{x+cm} - P_x} \cdot C_{cm}$$

Вторая разновидность метода - метод серии добавок (является графическим). Измеряют величины АС пробы и нескольких растворов такой же пробы с добавками стандартного раствора. Строят график в координатах АС – концентрация добавки и по нему находят C_x как отрезок, отсекаемые на оси абсцисс.



Определение неизвестной концентрации методом добавок

Метрологические характеристики методов анализа

Важнейшими метрологическими характеристиками любого ФХ метода анализа являются: чувствительность, предел определения, точность, правильность, воспроизводимость, селективность.

Чувствительность характеризует изменение АС при изменении концентрации вещества.

Чем больше меняется величина сигнала при изменении концентрации, тем чувствительнее метод. Количественной мерой чувствительности является коэффициент чувствительности (S). S равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой.

***ПР:** Чувствительность инструментальных методов анализа гораздо выше чувствительности классических методов из-за применения регистрирующих приборов. Например, чувствительность титриметрического метода составляет 10^{-1} %, гравиметрического – 10^{-2} %, фотометрических методов – 10^{-3} – 10^{-5} %, а чувствительность современных инструментальных методов достигает 10^{-10} %.*

Предел определения ($C_{\min, p}$) – это минимальная концентрация, которую можно определить данным методом с доверительной вероятностью Р.

ПР: В инструментальных методах анализа предел определения в зависимости от метода составляет 10^{-5} – 10^{-10} %, что соответствует содержанию вещества в пробе на уровне 10^{-6} – 10^{-15} г. Предел определения в химических методах анализа обычно превышает 10^{-3} %.

Точность – это собирательная характеристика метода, включающая его правильность и воспроизводимость. Её характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения (%). Обычно более чувствительные методы имеют меньшую точность, поскольку их используют при очень низких концентрациях. В связи с этим точность инструментальных методов анализа (более чувствительных) составляет в среднем 2–5 %, а точность химических методов (менее чувствительных) – 0,1–0,5 %.

Правильность характеризует близость полученного и истинного значений АС. Количественной мерой правильности служит систематическая погрешность. В инструментальных методах анализа, в отличие от химических, использование приборов является дополнительным источником систематических погрешностей.

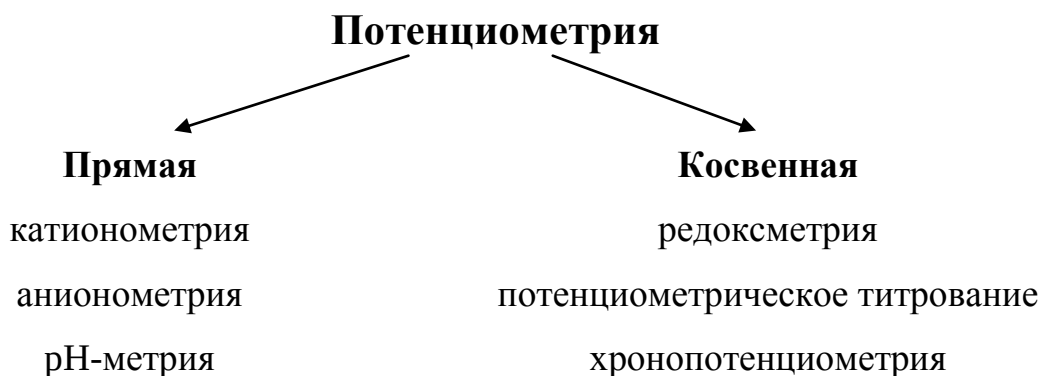
Воспроизводимость отражает случайные ошибки измерения и показывает степень разброса параллельных (повторных) измерений. В инструментальных методах анализа, в отличие от химических, на воспроизводимость результатов дополнительно влияет стабильность работы приборов.

Селективность (избирательность) характеризует возможность определения нужного компонента без помех со стороны других компонентов пробы. Различные инструментальные методы анализа имеют разную селективность. *ПР:* фотометрия пламени является очень селективным методом, а рефрактометрия – неселективным, поэтому её используют только при анализе индивидуальных веществ или простых смесей, состоящих из 2–3 компонентов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Подразделяются:

- 1) электровесовой метод – выделение из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении постоянного электрического тока. Выделившийся металл (оксид) взвешивают.
- 2) кондуктометрия – основана на измерении электропроводности растворов электролитов.
- 3) потенциометрия – основана на измерении изменяющегося во времени потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор.
- 4) полярография – основана на измерении зависимости тока от напряжения в процессе электролиза, когда один из электродов имеет очень малую поверхность.
- 5) кулонометрия – измерение количества электричества, израсходованного на электролиз определяемого вещества.



Методы прямой потенциометрии основаны на использовании уравнения Нернста, т.е. на зависимости потенциала от концентрации ионов в растворе:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{окс}}{C_{ред}}$$

Электрод, на котором протекает электрохимическая реакция с участием определяемого иона называется *индикаторным* (рабочим):

Требования к индикаторным электродам.

1. Электрод должен быть *обратим* по отношению к определяемому иону.
2. Потенциал его должен устанавливаться *быстро*. Это особенно важно при проведении потенциометрического титрования.
3. Электрод *не должен влиять на состав* раствора. (Например, часто используемый Pt электрод может катализировать протекание некоторых реакций).
4. Электрод должен быть *химически устойчив* по отношению к веществам, находящимся в растворе. (Например, цинковый электрод в кислых растворах может растворяться).
5. Электрод должен быть *неполяризуемым*, т. е. его потенциал не должен меняться при протекании тока.
6. Электрод должен иметь простую конструкцию.

Второй электрод – *электрод сравнения* – электрод, относительно которого определяют потенциал индикаторного электрода.

Требования к электродам сравнения:

1. Электрод должен иметь *постоянный* потенциал не зависимо от протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе.
2. Его потенциал должен быть *воспроизводим* и *устойчив* во времени.
3. Электрод должен иметь низкое сопротивление.

Электроды в потенциометрии

В зависимости от принципа действия различают электронообменные (металлические) и мембранные (ионообменные) электроды.

Металлические электроды классифицируются:

1. *Активные электроды:*

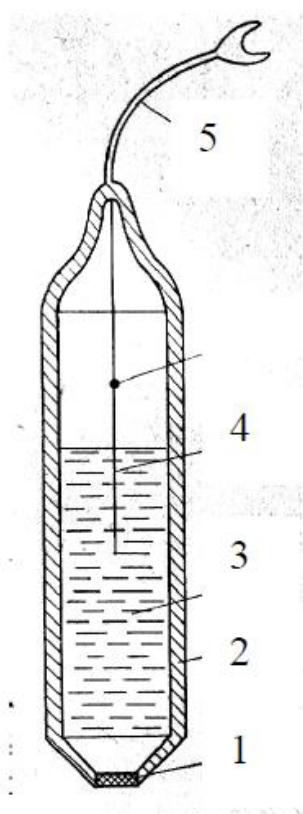
I рода (например, серебряный Ag/Ag^+ , медный Cu/Cu^{2+} и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности иона металла Me^{n+} ;

II рода (например, хлоридсеребряный Ag , AgCl/KCl и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности аниона An^{n-} (например, Cl^- – для хлоридсеребряного электрода).

2. *Инертные электроды* (например, платиновый, золотой, палладиевый, водородный, хингидронный и др.). Такие электроды выполняют роль переносчиков электронов. Потенциал их зависит от отношения активностей окисленной и восстановленной форм сопряжённой окислительно-восстановительной пары.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это электроды, позволяющие избирательно активность одних ионов в присутствии других.

Ионоселективные электроды делят на 3 основные типа: электроды с твердыми ионитовыми мембранами; электроды с жидкими ионитовыми мембранами; стеклянные электроды.



Конструкция ИСЭ

- 1 – полупроницаемая мембрана;
- 2 – корпус электрода;
- 3 – внутренний раствор с постоянной концентрацией определяемого иона;
- 4 – внутренний электрод сравнения;
- 5 – токоподвод.

Ионы могут переходить из раствора в мембрану за счет различных процессов: ионного обмена, комплексообразования, растворимости определяемого вещества в материале мембраны, ситового эффекта (размер иона равен размеру пор мембраны).

Электроды с твердыми мембранами

В качестве твердых мембран используют кристаллические соединения, обладающие ионной проводимостью. При изготовлении такой мембраны обязательно должны предусматриваться дефекты кристаллической решетки (вакансии). Вакансии точно соответствуют определенному иону по размеру, форме, распределению заряда, поэтому занять вакансии могут только определенные подвижные ионы. Все другие ионы не могут перемещаться внутри кристалла и не участвуют в процессе возникновения потенциала.

Твердые мембраны могут быть гомогенного и гетерогенного характера. Для получения мембран гомогенного характера используют пластинки металлических соединений, обладающих ионной проводимостью при комнатной температуре. Твердые гомогенные мембраны должны быть механически прочными, химически инертными и малорастворимые.

***ПР:** фтор-селективный электрод, мембрана которого представляет собой монокристалл LaF_3 . Проводимость в кристалле ионная за счет ионов фтора.*

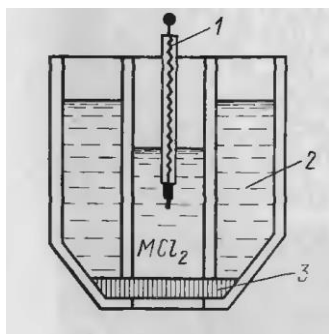
Для определения ионов Ag^+ и S^{2-} используют ионоселективный электрод с мембраной из сульфида серебра. Подвижными в мембране Ag_2S являются ионы серебра. Электроды на основе сульфида серебра с добавкой соответствующего галогенида чувствительны к ионам Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др. Для получения электродов, чувствительных к ионам металлов, в сульфид серебра вводят соответствующие сульфиды металлов.

Твёрдые гетерогенные мембраны изготавливаются из твёрдого вещества, обеспечивающего ионный обмен (ионообменная смола, малорастворимое соединение, хелатный комплекс), и непроводящей матрицы (каучук, полиэтилен, полистирол). Потенциал таких электродов недостаточно устойчив и селективность ограничена.

Электроды с жидкой мембраной

Возникновение потенциала на границе раздела фаз обусловлено ионным обменом, связанным с различием констант распределения иона между жидкой и органической фазами.

Примером электродов с жидкой мембраной может служить электрод, селективный по отношению к ионам кальция.



Внутренний хлорсеребряный электрод 1 погружен в раствор CaCl_2 . Пористая мембрана 3 одной стороной соприкасается с раствором сравнения, другой – с анализируемым раствором. Иончувствительная жидкость в резервуаре 2, пропитывающая мембрану,

состоит из жидкого органического ионита (кальциевая соль алкилфосфорной кислоты, растворенная в диалкилфенилфосфонате). Раствор внутреннего хлорсеребряного электрода 1 содержит CaCl_2 .

Стеклянные электроды занимают промежуточное положение между электродами с жидкими и твердыми мембранами.

Наибольшее применение имеет стеклянный электрод, индикаторный на ион водорода (+: работает в любой среде, большой диапазон измерения pH (до 13), рабочая температура от 0 до 95° , быстрое установление равновесного ЭДС; -: хрупкость конструкции, большое сопротивление электрода).

Известны ионоселективные стеклянные электроды на ионы щелочных однозарядных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ru^+ , Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ . Отличаются по составу стекла. Установлено, что введение в состав стекла Al_2O_3 влияет на селективность стекла к ионам металла, но не на H^+ .

Важной характеристикой ионоселективного электрода является его *коэффициент селективности*, который показывает во сколько раз электрод чувствительнее к данным ионам, чем к посторонним.

ПР: $K_{\text{Na}^+/\text{K}^+} = 10^3$ – данный электрод в 1000 раз чувствительнее к ионам натрия, чем калия.

Спектроскопические методы анализа

Спектроскопическими методами называют методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Одни свойства электромагнитного излучения удобнее описывать, исходя из его волновой природы, другие – из корпускулярной.

Характеристиками света как электромагнитной волны служит длина волны λ и частота ν . Частота представляет собой число колебаний электромагнитного поля за секунду. Частота зависит только от источника излучения.

Скорость распространения электромагнитных волн a , следовательно, и длина волны зависит также от свойств среды.

Связь скорости света ($3 \cdot 10^8$ м/с), длины волны и частоты описывается соотношением: $c = \nu \lambda$.

Для описания электромагнитного излучения как потока частиц (фотонов, квантов света) служит соотношение, выведенное Эйнштейном:

$$E = h \cdot \nu \text{ или } E = \frac{hc}{\lambda}.$$

h – постоянная планка $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

Таким образом, энергия одного фотона прямо пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны электромагнитного излучения.

Явления, обусловленные волновой природой света, наблюдаются при взаимодействии света со всем веществом. Эти явления лежат в основе оптических методов анализа.

Явление	Название метода
Рассеяние света – случайное изменение направления распространения падающего света	Турбидиметрия и нефелометрия
Преломление света на границе раздела	Рефрактометрия

двух прозрачных однородных сред	
Дифракция – огибание препятствий световой волной	Дифракционные методы
Поляризация света, за счет которой колебания световых волн происходят только в одной плоскости	Поляриметрия

Явления, обусловленные корпускулярной природой света, лежат в основе спектроскопических методов анализа. Такие явления наблюдаются при взаимодействии света с отдельными атомами и молекулами. При этом может происходить поглощение или испускание света.

Поглощение света атомами или молекулами лежит в основе методов **адсорбционной спектроскопии**. В зависимости от частиц, поглощающих электромагнитные волны, различают:

1) атомно-абсорбционный анализ ($A(h\nu) \rightarrow A^*$);

2) молекулярно-абсорбционный анализ:

- в у/ф области (можно анализировать неокрашенные растворы, спектральная область 180-400 нм) - спектрофотометрия;

- в видимой области (спектральная область — 400-780 нм);

- в инфракрасной области ($4000-400 \text{ см}^{-1}$).

Испускание света атомами или молекулами может быть самопроизвольным или вынужденным

Спонтанное испускание света (эмиссия) используется в методах *эмиссионной спектроскопии*. Эмиссия возникает за счёт перехода термически возбуждённых частиц в основное состояние с выделением кванта света: $A(t^0) \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$ (спонтанное испускание света атомами – *атомная эмиссия*, лежит в основе методов *атомно-эмиссионной спектроскопии*, в частности, фотометрии пламени).

Вынужденное испускание света (люминесценция) используется в методах *люминесцентной спектроскопии*. Люминесценция возникает за счёт перехода частиц, возбуждённых от внешнего источника энергии (не термически!), в основное состояние с выделением кванта света: $M + E \rightarrow M^* \rightarrow M + h\nu$ (вынужденное испускание света молекулами).

Молекулярно-абсорбционного анализа

Спектры поглощения (СП) обусловлены *вынужденными* электронными переходами, которые происходят под воздействием излучения от внешнего источника.

Молекулярные спектры поглощения обусловлены:

- 1) Электронными переходами,
- 2) Колебаниями атомов в молекуле,
- 3) Вращением молекул как целого.

В зависимости от этого различают *электронные, колебательные и вращательные* молекулярные спектры. Энергия молекулы (E) складывается из энергии движения электронов ($E_{эл}$), энергии колебания атомов ($E_{кол}$) в молекуле и энергии вращения молекулы как целого ($E_{вр}$): $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$. Причем, $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$.

Поэтому электронные спектры наблюдаются в более высоко-энергетических областях спектрального диапазона, а колебательные и вращательные спектры – в области более низких энергий внешнего излучения.

Виды молекулярных спектров поглощения

УФ	Видимая	Ближняя ИК	Средняя ИК	Дальняя ИК	микроволны
Электронные спектры					
			Колебательные спектры		
				Вращательные спектры	

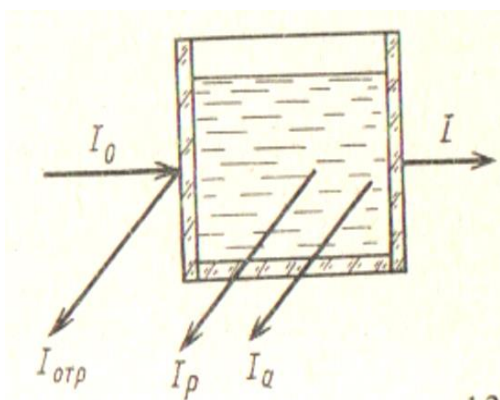
→уменьшение E

→уменьшение частоты

→увеличение длины волны

Основной закон светопоглощения

При прохождении светового потока с интенсивностью I_0 через стеклянный сосуд, заполненный окрашенным раствором, происходит его ослабление.



Потеря светового потока обусловлена отражением на границе воздух-стекло и стекло-раствор, рассеянием света взвешенными в растворе частицами и абсорбцией (поглощением) света частицами окрашенного вещества.

$$I_0 = I_{\text{отр}} + I_p + I_a + I$$

I — интенсивность выходящего светового потока.

Для оценки интенсивности поглощенного света измерения проводят водной и той же кювете, тогда интенсивность отраженного света остается постоянной и ее можно не учитывать. Кроме того в колориметрии исследуют истинные растворы, не рассеивающие свет. Тогда: $I_0 = I_a + I$.

I_0 зависит от источника света, I_a и I — зависят от концентрации окрашенного вещества в растворе.

Современные методы не позволяют непосредственно определить интенсивность абсорбированного света, а, следовательно, концентрацию раствора определяют измерив интенсивность света выходящего.

Существует зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в этом растворе окрашенного вещества.

Эта зависимость выражается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$$

I_0 — интенсивность падающего на раствор света;

I — интенсивность света, прошедшего через раствор;

l — толщина светопоглощающего слоя (см);

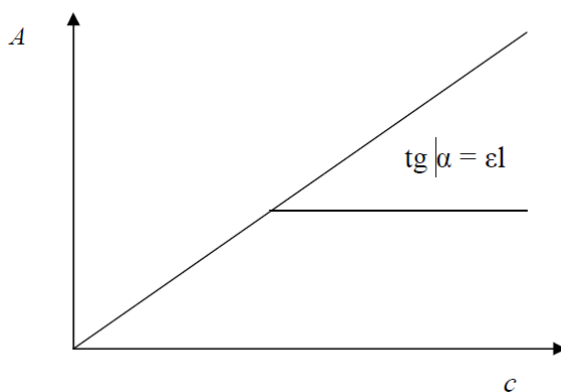
ε — молярный коэффициент светопоглощения (моль⁻¹·л·см⁻¹);

c — концентрация поглощающего вещества (моль/л).

Если прологарифмировать это уравнение и изменить знаки:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c; \quad \frac{I}{I_0} = T$$



Оптическая плотность прямопропорциональна концентрации и толщине светопоглощающего слоя. При концентрации 1 моль/л и толщине светопоглощающего слоя 1 см молярный коэффициент светопоглощения равен оптической плотности раствора.

Молярный коэффициент светопоглощения характеризует чувствительность фотометрической реакции. Чем выше ε , тем меньшее количество вещества можно определить фотометрически. ε зависит от природы вещества, температуры (в очень незначительной степени) и длины волны падающего света.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография принадлежит к группе методов разделения, компонентов сложных смесей и основана на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия реализуются при прохождении раствора, содержащего разделяемые вещества, через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет повторения элементарных актов сорбции и десорбции.

Название метода произошло от греческого слова «хромос» - цвет. Дал название этому методу М.С. Цвет его основоположник. Работая с красителями, смеси которых он пропускал через колонку с сорбентом (оксид алюминия), получил цветные зоны. Число зон соответствовало числу красителей в смеси.

Классификация хроматографических методов

Существует несколько способов классификации:

1) По агрегатному состоянию фаз:

- газовая (ГХ);
- жидкостная (ЖХ);
- газожидкостная (ГЖХ).

2) По типу оборудования:

- колончатая;
- капиллярная;
- плоскостная (бумажная и тонкослойная).

3) По типу процессов взаимодействия между фазами:

- абсорбционная (ГХ, ГЖХ);
- распределительная;
- ионообменная;
- осадительная
- окислительно- восстановительная и т.д.

4) По способу относительного перемещения фаз:

- фронтальная;

- вытеснительная;
- проявительная (элюентная).

Чаще всего используется *проявительный способ хроматографирования*. Он заключается в том, что в непрерывный поток подвижной фазы (элюента) вводят смесь веществ, которые сорбируются лучше элюента. По мере движения элюента через колонку с сорбированными веществами они перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью и, наконец, выходят из неё отдельными зонами, разделёнными элюентом.

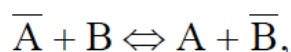
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионный обмен – это обратимый стехиометрический процесс, который происходит на границе раздела фаз ионит – раствор электролита.

Иониты – это высокомолекулярные полиэлектролиты различного строения и состава.

Основным свойством ионитов является то, что они поглощают из раствора катионы или анионы, выделяя при этом в раствор эквивалентное число ионов того же знака заряда.

Процесс ионного обмена описывается *законом действия масс*:



где A и B – ионы в растворе, $\bar{A}$ и $\bar{B}$ – ионы в фазе ионита.

Это равновесие характеризуется константой обмена (K):

$$K = \frac{a_A \cdot \bar{a}_B}{\bar{a}_A \cdot a_B},$$

где a – активности ионов.

Если $K > 1$, то ион B обладает бóльшим *сродством к иониту*; если $K < 1$, то ион A обладает бóльшим сродством к иониту; если же $K \approx 1$, то оба иона одинаково сорбируются ионитом.

На протекание ионного обмена влияют следующие факторы:

1) *природа ионита*;

2) *природа иона*: чем больше отношение заряда иона к радиусу гидратированного иона (z/r), тем больше сродство к иониту;

3) *свойства раствора*:

- значение pH;
- концентрация иона: из разбавленных растворов ионит сорбирует ионы с бóльшим зарядом, а из концентрированных – с меньшим;
- ионная сила раствора: чем меньше ионная сила, тем лучше сорбируются ионы.

Виды ионитов

Иониты классифицируются по происхождению и по знаку заряда обменивающихся ионов.

В зависимости от происхождения различают две группы ионитов:

1. *Природные иониты*:

- неорганические (глины, цеолиты, апатиты);
- органические (целлюлоза).

2. *Синтетические иониты*:

- неорганические (пермутиты);
- органические (высокомолекулярные материалы).

В аналитической химии чаще всего используются синтетические органические иониты.

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты делятся:

1. **Катиониты** – обменивают катионы, содержат кислотные группы:

–SO₃H (сильнокислотные катиониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);

–PO₃H₂ (среднекислотные катиониты, обмен происходит при pH > 4);

–COOH, –OH (слабокислотные катиониты, обмен происходит при pH > 5).

2. **Аниониты** – обменивают анионы, содержат основные группы:

- четвертичные алкиламмониевые группы – NR_3 (высокоосновные аниониты, обмен происходит в широком интервале значений pH);
- амино- и иминогруппы $-\text{NH}_3$, $=\text{NH}_2$, $\equiv\text{NH}$ (средне- и низкоосновные аниониты, обмен происходит при $\text{pH} < 8-9$).

3. **Амфолиты** – обменивают и катионы, и анионы в зависимости от условий. Имеют оба вида групп – кислотные и основные.

Применение ионообменной хроматографии

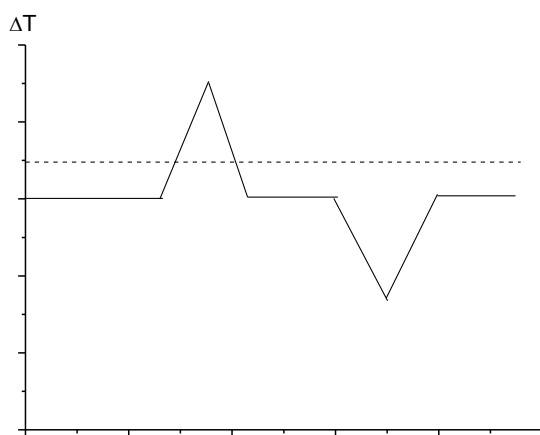
- 1) Разделение веществ. Ионный обмен является удобным и эффективным методом разделения веществ. *Например*, с его помощью удаётся разделить даже такие близкие по химическим свойствам элементы, как лантаноиды.
- 2) Концентрирование веществ. Сначала большой объём разбавленного раствора пропускают через колонку с ионитом. После этого сорбированные ионы вымывают из колонки минимальным количеством подходящего элюента.
- 3) Получение деионизированной воды. Пропускают воду последовательно через колонку с катионитом в водородной форме, затем – через колонку с анионитом в гидроксидной форме. В результате все катионы и анионы задерживаются ионитами и получается вода, не содержащая ионов.

Термические методы анализа

Термические процессы сопровождаются всегда изменением внутреннего теплосодержания системы. *Превращение сопровождается поглощением тепла - эндотермическое превращение либо выделением тепла - экзотермическое превращение.* Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами **термического анализа** (ТА) или **дифференциально-термического анализа** (ДТА). Превращения во многих случаях связаны также с изменением массы образца, которое может быть, в свою очередь, с большой точностью определено при помощи **термогравиметрического метода** (ТГ).

Дифференциальный термический анализ основан на автоматической записи дифференциальной термопарой разности температур (ΔT) между исследуемым веществом и эталоном нагреваемых или охлаждаемых в разных условиях. Разность температур записывается как функция температуры от времени нагревания (охлаждения). Эталоном служит вещество, не имеющее фазовых превращений в исследуемом интервале температур.

Если теплофизические свойства эталона и исследуемого вещества совпадают и последнее при нагревании не испытывает никаких превращений, то разность температур $\Delta T = 0$ и термограмма имеет вид прямой линии, совпадающей с осью абсцисс (*нулевая линия*). Если исследуемое вещество по теплофизическим свойствам отличается от эталона, но не испытывает при нагревании никаких превращений, то термограмма отклоняется от нулевой линии и регистрируется параллельно оси абсцисс или под некоторым углом к ней (*базисная линия*). Если в процессе нагревания в исследуемом образце происходит при какой-либо температуре фазовое превращение или химическое изменение, сопровождающееся выделением или поглощением теплоты, то возникает разность между температурами образца и эталона, которая пропорциональна количеству выделенной или поглощенной теплоты. Возникшая разность температур регистрируется отклонением кривой ДТА вниз или вверх от базисной линии. Это отклонение называется *термическим эффектом*.



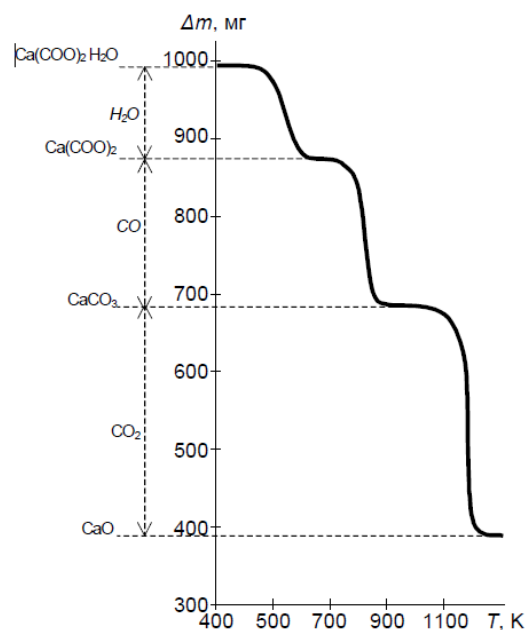
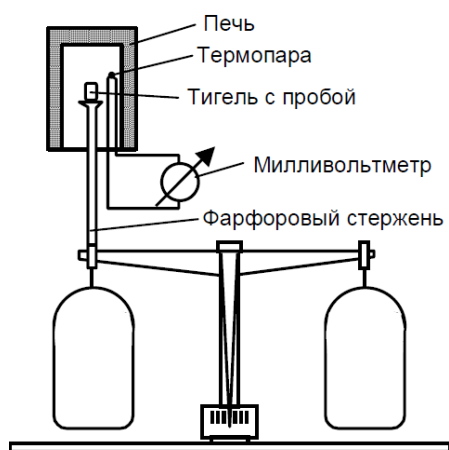
На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5...10%.

Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – **дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК) - метод, основанный на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и образца сравнения.

Наряду с методом дифференциально-термического анализа веществ активно развивался **метод термогравиметрии**. С помощью последнего можно с высокой степенью точности проследить за изменением массы пробы при повышении температуры.

Первоначальную схему метода можно представить следующим образом: пробу нагревали до определенной температуры, затем охлаждали и после охлаждения взвешивали с аналитической точностью. Процесс повторяли циклически, каждый раз увеличивая температуру. Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура – масса образца и соединить полученные точки, то получится кривая, называемая **термогравиметрической** (ТГ). Описанный метод является исключительно длительным и неточным, но применяется и сегодня, например, при аналитическом определении потери массы при прокаливании вещества. Значительно быстрее и точнее проводить измерения с помощью **термовесов**, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы.

Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась и время от времени (например, каждые 5...10 K) масса образца фиксируется.



На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка ацетата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения $\text{Ca(COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(COO)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$.

Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью, примерно, от 0,5 до 0,1%.