

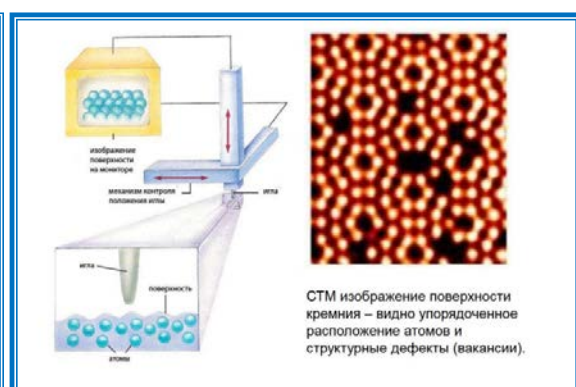
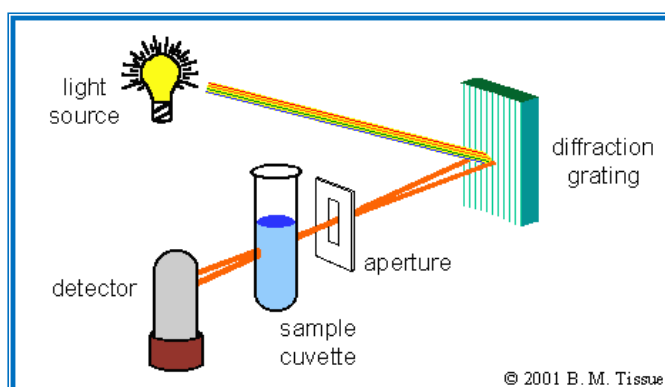
**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕС-
ПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, БЛАГО-
РОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»**

БАБАХАНОВА З.А.

ПРАКТИКУМ ПО ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

ПО ПРЕДМЕТУ:

***ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА***



Ташкент- 2016

Настоящий практикум по практическим занятиям по предмету: «Физические и физико-химические методы анализа» подготовлен для студентов бакалавриата специальности 5320400 - Химическая технология (строительные материалы, силикатные материалы, редкие, благородные и рассеянные металлы, электрохимия).

Авторы: Бабаханова З.А. – доцент кафедры «Технология силикатных материалов, благородных и редких металлов».

Ким В.И. – магистрант кафедры «Технология силикатных материалов, благородных и редких металлов».

Практикум по практическим занятиям по предмету: «Физические и физико-химические методы анализа» рассмотрен на заседании кафедры «Технология силикатных материалов, благородных и редких металлов» и рекомендован для рассмотрения на Научно-методическом совете факультета. Протокол № ____ от _____.201 г.

Заведующая кафедрой

проф. Арипова М.Х.

Практикум по практическим занятиям по предмету: «Физические и физико-химические методы анализа» рассмотрен на Научно-методическом совете НМТФ ТКТИ и рекомендован к использованию в качестве учебно-методической литературы. Протокол № ____ от _____.201 г.

1-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ РАМАН-СПЕКТРОМЕТРА. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ (4 ЧАСА).

Цель занятия: изучение строения Раман-спектрометра. изучение методов элементного спектрального анализа веществ.

Теоретическая часть:

Под названием **спектральный анализ** мы понимаем физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул, а также воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней; кроме того они зависят от взаимодействия атомов и молекул с окружающей средой. В соответствии с этим спектральный анализ использует широкий интервал длин волн — от рентгеновых до микрорадиоволн. В спектральный анализ не входят масс-спектроскопические методы анализа, как не относящиеся к области использования электромагнитных колебаний.

Задача ограничивается пределами оптических спектров. Однако и эта область достаточно широка, она охватывает вакуумную область ультрафиолетовых излучений, ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В практике современный спектральный анализ использует излучения с длиной волны примерно от 0,15 до 40—50 μm .

Различные типы спектрального анализа следует рассматривать с трех точек зрения.

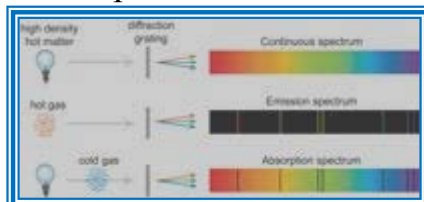
1. По решаемым задачам:

- элементный, когда устанавливается состав пробы по элементам;
- изотопный, когда устанавливается состав пробы по изотопам;
- молекулярный, когда устанавливается молекулярный состав пробы;
- структурный, когда устанавливаются все; или основные структурные составляющие молекулярного соединения.

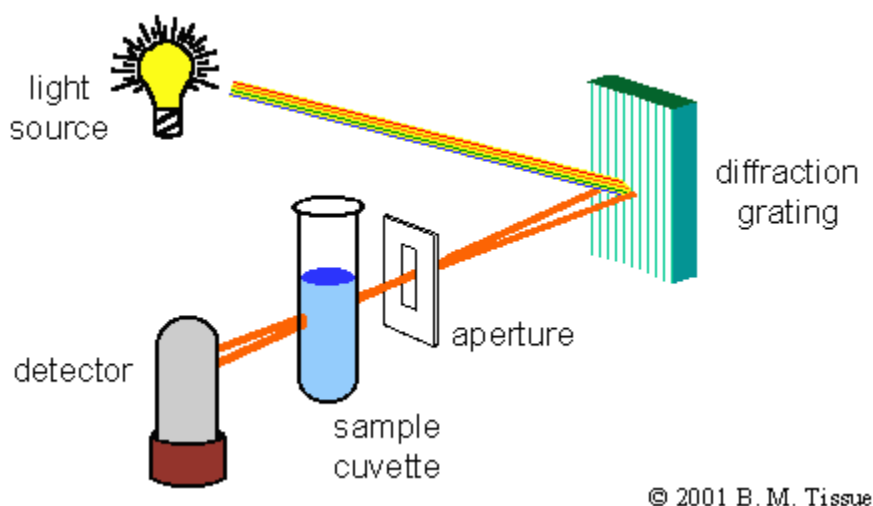
2. По применяемым методам:

- эмиссионный, использующий спектры излучения, главным образом атомов. Однако возможен эмиссионный анализ и молекулярного состава, например в случае определения состава радикалов в пламенах и газовом разряде. Особым случаем эмиссионного анализа является люминесцентный анализ;
- абсорбционный, использующий спектры поглощения, главным образом молекул и их структурных частей; возможен анализ по спектрам поглощения атомов;
- комбинационный, использующий спектры комбинационного рассеяния твердых, жидких и газообразных проб, возбуждаемые монохроматическим излучением, обычно — светом отдельных линий ртутной лампы;

- люминесцентный, использующий спектры люминесценции вещества, возбуждаемые главным образом ультрафиолетовым излучением или катодными лучами;
- рентгеновский, использующий а) рентгеновские спектры атомов, получающиеся при переходах внутренних электронов в атомах, б) дифракцию рентгеновых лучей при прохождении их через исследуемый объект для изучения структуры вещества;
- радиоспектроскопический, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с длинами волн больше 1 мм.



1 рис. Спектры различных газов.



© 2001 B. M. Tissue

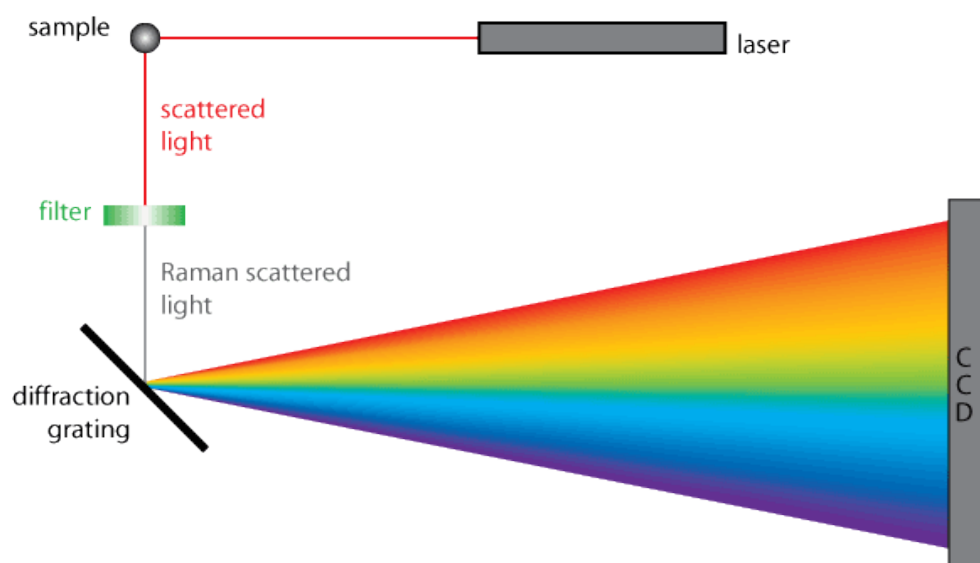
2 рис. Принципиальная схема спектрометра.



3 рис. Эмиссионный спектрометр “СПАС”. СПАС предназначен для высокоточного элементного анализа металлов и сплавов. Данный прибор является самым современным из выпускаемых в настоящее время спектрометров).



Portable Raman spectrometer, as used at NASA ([NASA usage guidelines](#))



University of Cambridge sayt.

4 рис. Внешний вид и принцип работы РАМАН-спектрометра.

Преимущества применения спектрального анализа при определении состава металлов:

1. Применение спектрального анализа для определения состава металлов получило очень широкое распространение. Спектральный анализ имеет преимущества перед химическим анализом благодаря высокой чувствительности и точности, скорости проведения, дешевизне, возможности единичным испытанием обнаружить наличие нескольких химических элементов в сплаве и т. д.

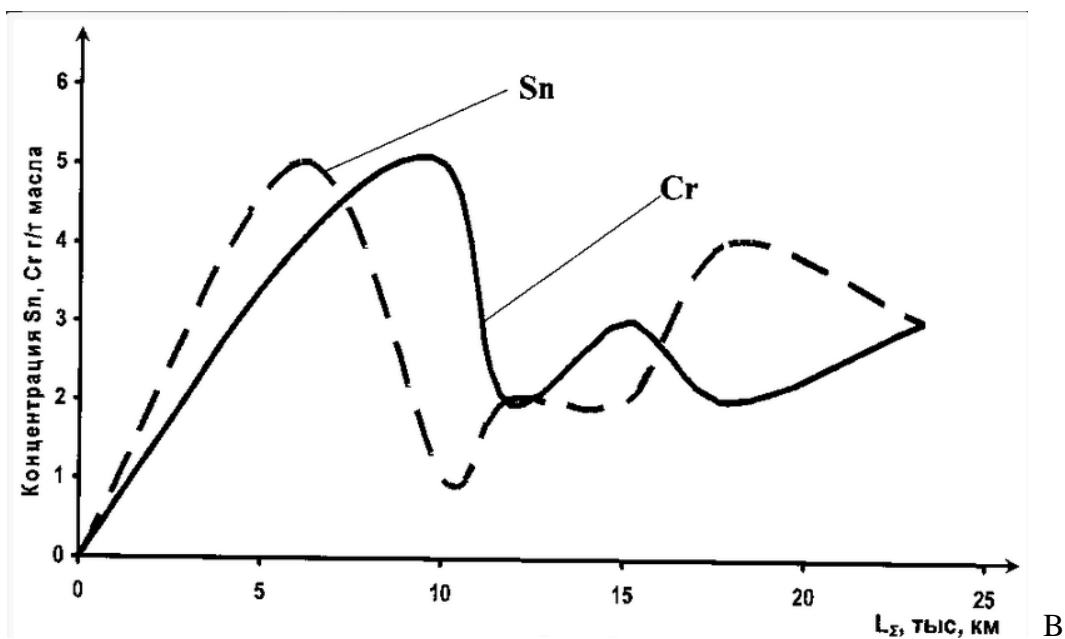
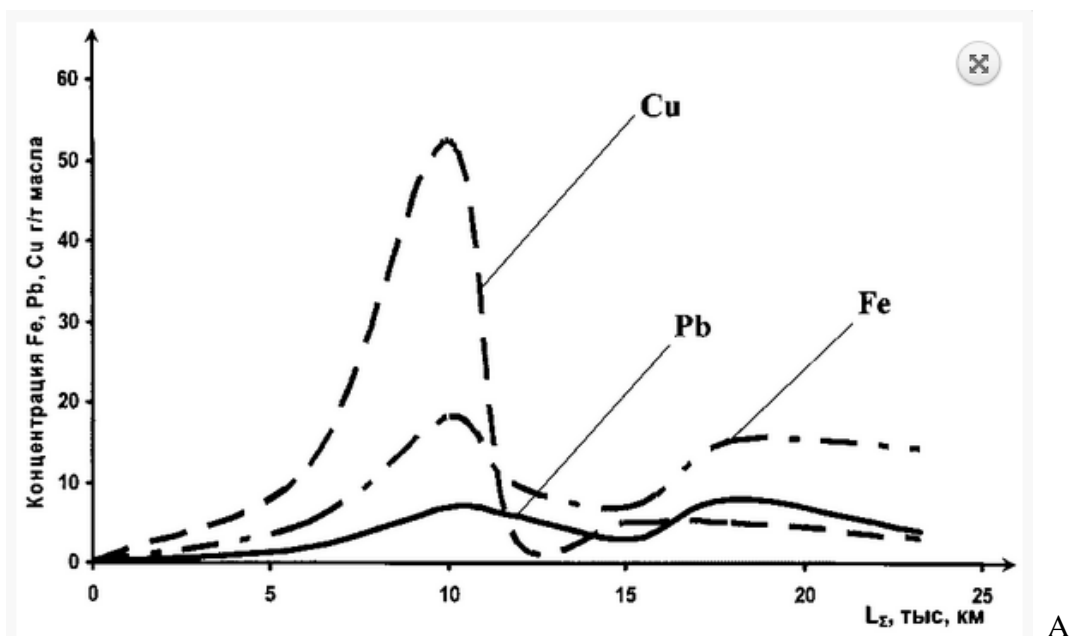
2. Химический анализ по сравнению со спектральным дает большую точность при значительном (5—10%-ном) содержании элементов в сплаве. Однако спектральный метод является более чувствительным. Он дает возможность определить малые содержания элементов, что особенно важно при определении количества средних примесей в сплавах. Кроме того, для спектрального анализа не нужно вырезать образцы из исследуемой детали, т. е. деталь при этом не повреждается.

3. Для выявления погрешности при определении химического состава чугуна спектральными методами относительно химических было проведено 38 анализов различных составов чугуна. Из результатов исследования, приведенных в табл. 13, можно сделать заключение, что для экспресс-анализа состава металла при плавке в индукционных печах целесообразно использовать следующие методы для контроля углерода — метод сжигания, точность 0,05% для контроля серы и фосфора — химический анализ, точность 0,01% для контроля кремния, марганца, хрома, никеля и молибдена — спектрографический метод, точность 0,1%.

Задания для индивидуальной работы:

1-задание: Определите содержание металлов в составе машинного масла (рис. 5, А-С).

По оси абсцисс – концентрация металла (гр/тонна), по оси ординат – расстояние пропущенное мотором, L (тыс. км).



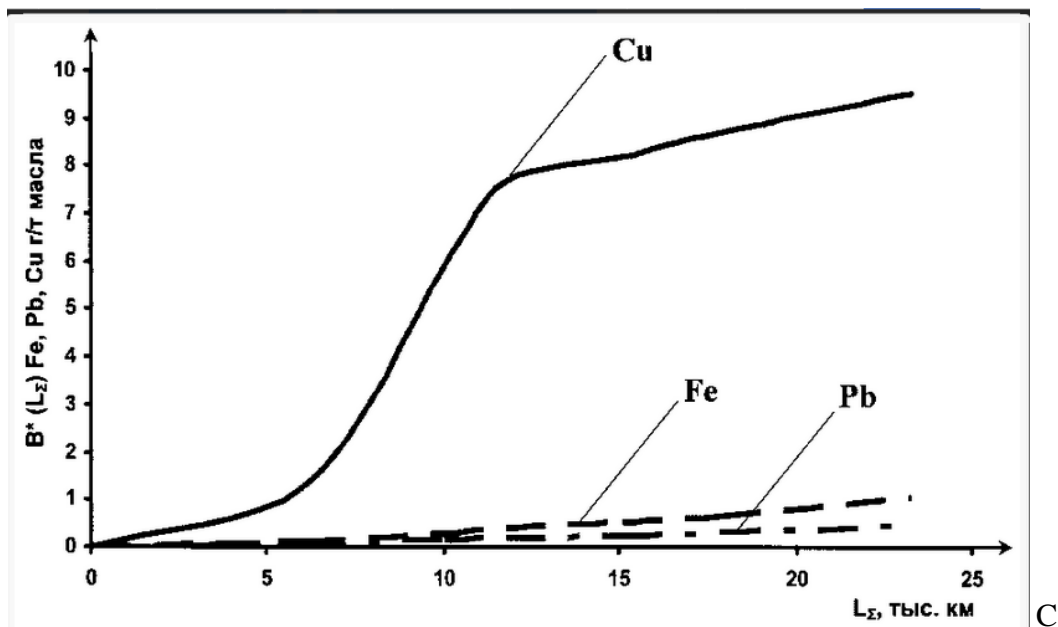


Рис. 5. Определение концентрации металлов с помощью спектрального анализа моторного масла.

2-задание. Сравните точность и возможности химического и спектрального методов анализа (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительная характеристика химического и спектрального методов анализа металлов

Химический элемент	Потребное время в мин.		Точность определения содержания химических элементов в ‰	
	Химический анализ	Стилоскоп	Химический анализ	Стилоскоп
Углерод	5	} Не определяет	0,02	} Не определяет
Сера	7		0,005	
Фосфор	60		0,004	
Кремний	60	}	0,04	}
Марганец	15		0,03	
Хром	30		0,03	
Никель	45	1,5	0,05	0,5
Молибден	60	1	0,03	0,05
Ванадий	30	1,5	0,03	0,15
Вольфрам	180	1,5	0,06	1,0—0,05
Титан	240	1,5	0,04	0,2
Медь	180	2,5	0,04	0,3
Алюминий	960	2,5	0,05	0,3

Определяемый элемент	Длина волны линии определяемого элемента, нм	Длина волны линии сравнения, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Бериллий	II 313,10 } II 313,04* } I 265,05 }	I 305,01 I 265, 25	0,0005—0,02 0,02—0,9
Бор	I 249,68 } I 249,77** }	I 266,92	0,01—0,05
Ванадий	II 311,07 } II 310,23 }	I 305,01	0,05—0,3 0,03—2,0
Железо	II 259,94 } II 259,84 } II 275,57 } II 275,33 }	I 266,04 } I 265,25 }	0,5—2,0
Кадмий	I 346,77 } I 346,62 } I 340,36 } I 228,80 }	I 305,01 } I 305,99 }	0,05—0,5 0,2—0,5
Кальций	II 393,37 II 396,85 II 317,93 II 315,89	I 305,01	0,01—0,1 0,1—0,5
Кремний	I 288,16 I 250,69 I 288,16 } I 251,61*** } I 252,85 }	I 305,99 } I 266,91 } I 266,91 } I 237,84 } I 265,25 } I 266,04 } I 265,25 }	0,05—0,5 0,2—3,0 2,0—15
Литий	I 323,26	I 305,01 } I 305,99 }	0,5—2,5
Магний	II 279,08 } I 285,21 } II 292,87 } II 293,65 } 277,98 } I 277,67 }	I 305,01 } I 266,04 } I 265,25 }	0,01—0,8 0,5—5,0 0,8—5,0 2,0—15,0
Марганец	II 294,92 } II 259,37 } II 260,57 } 293,93 } 293,31 } 288,95 } II 267,26 }	I 305,01 } I 266,04 } I 265, 25 }	0,05—1,0 0,1—1,5 0,3—2,0 0,5—2,0
Медь	I 327,40 } I 324,75 } II 236,99 } II 229,44 } I 282,44 }	I 305,01 I 237,21 I 232,16 I 305,01 } I 266,92 }	0,01—1,0 1,0—10,0 2,0—10,0 2,0—10,0

3-задание. Изучение содержание элементов в биологических объектах спектральным методом. Спектральный анализ волос на микроэлементы. Определите содержание жизненно необходимых и токсических веществ в состав волоса (рис. 6)



Спектральный анализ волос на микроэлементы – исследование минерального профиля организма по наличию и концентрации химических элементов в волосах.

Волос - это индивидуальный и неповторимый "минеральный паспорт" организма: в нем "записывается" информация о микроэлементном составе всего организма. Стержни волос накапливают микроэлементы, поступающие с кровью в волосяные фолликулы, и несут информацию об элементном статусе организма за определенный промежуток времени. С помощью спектрального анализа определяется минеральный состав волос, который отражает количественное соотношение химических веществ в организме в целом за период роста исследуемых волос. Преимуществом спектрального анализа волос является нетравматичность и неинвазивность пробы, информативность материала, высокие диагностические возможности.

В трихологии спектральный анализ волос является основой лабораторной диагностики. Его проведение показано при выпадении волос, их плохом росте, изменении структуры и внешнего вида.

Существуют наборы микроэлементных показателей:

- стандартный, который включает в себя определение 25 элементов:
- алюминия, бериллия, бора, ванадия, железа, йода, кадмия, калия, кальция, кобальта, кремния, лития, магния, марганца, меди, мышьяка, натрия, никеля, олова, ртути, свинца, селена, фосфора, хрома, цинка.
- полный набор включает еще 15 элементов: барий, висмут, вольфрам, галлий,
- германий, золото, лантан, молибден, платина, рубидий, серебро, стронций, сурьма, таллий, цирконий.
- расширенный, состоящий из 70 элементов.

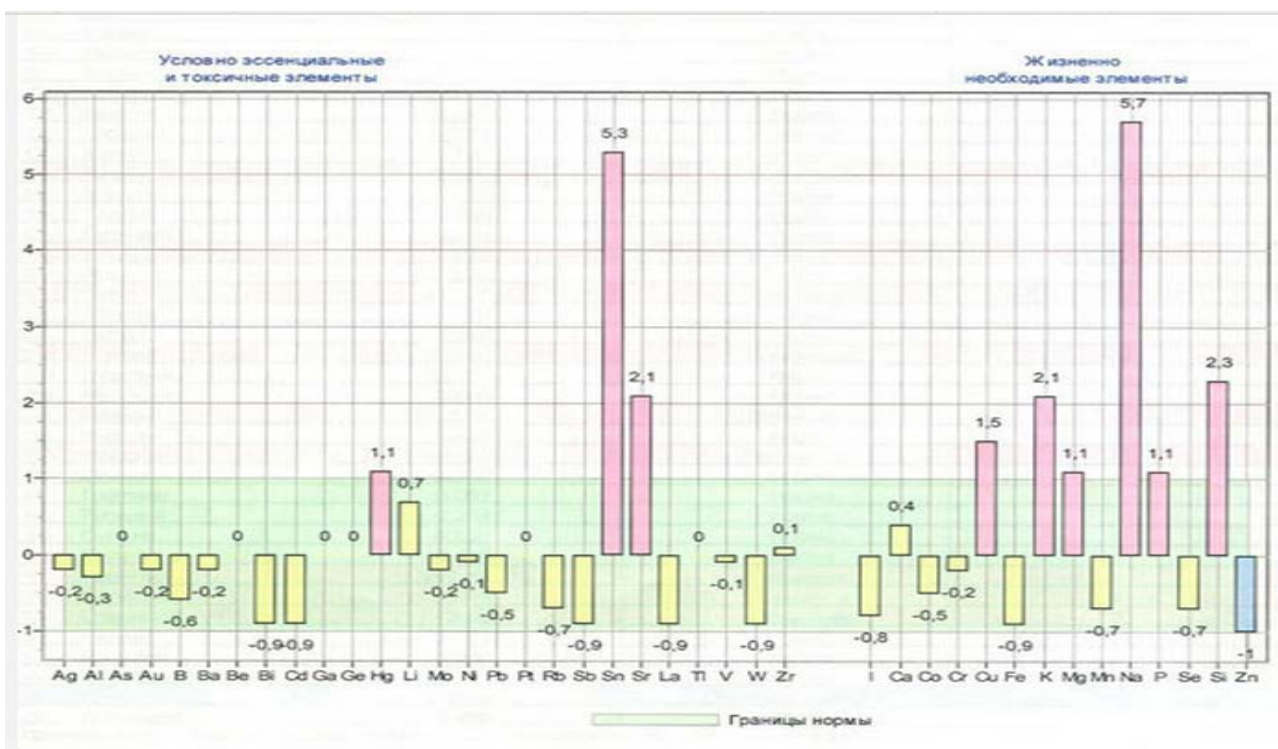
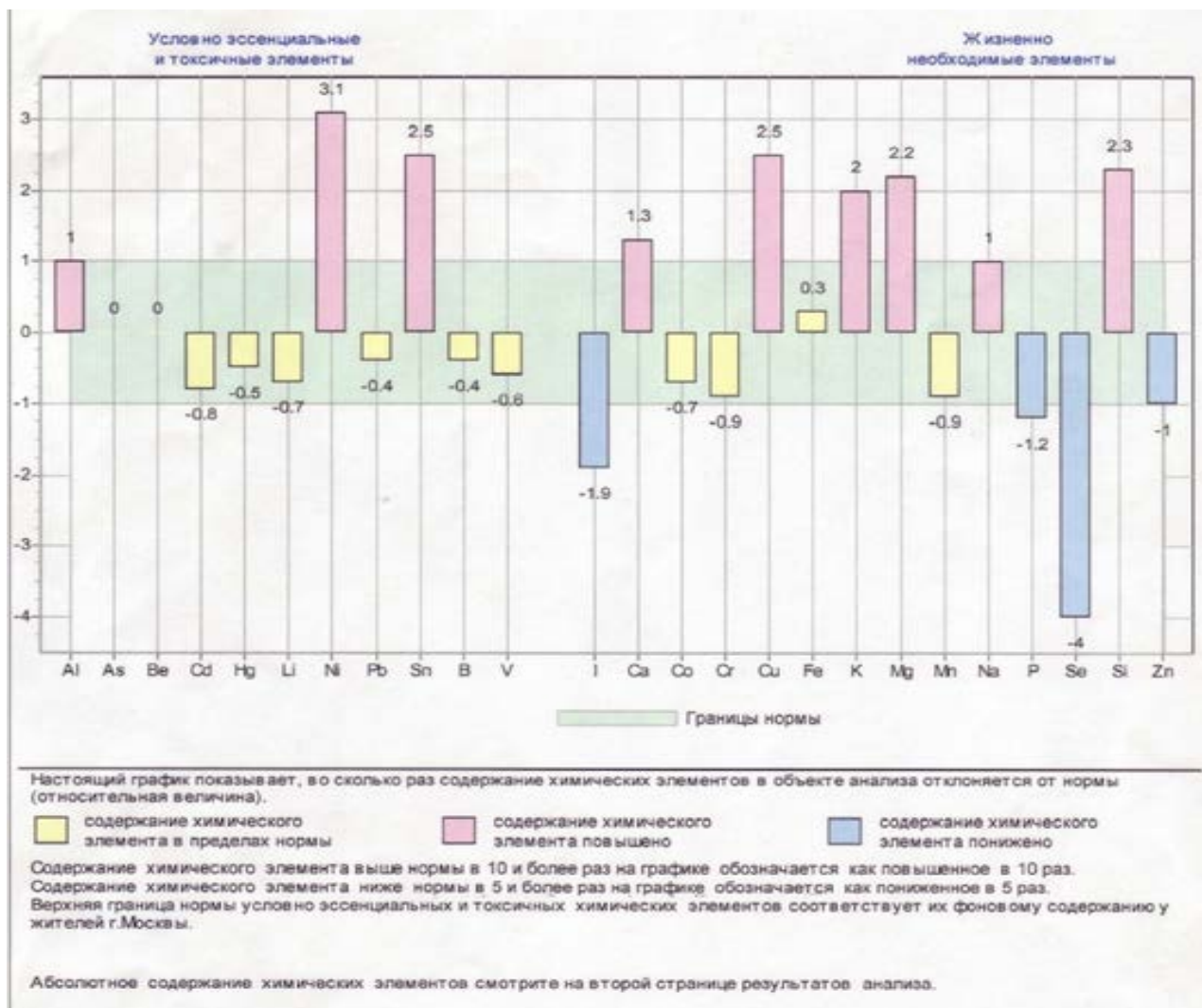
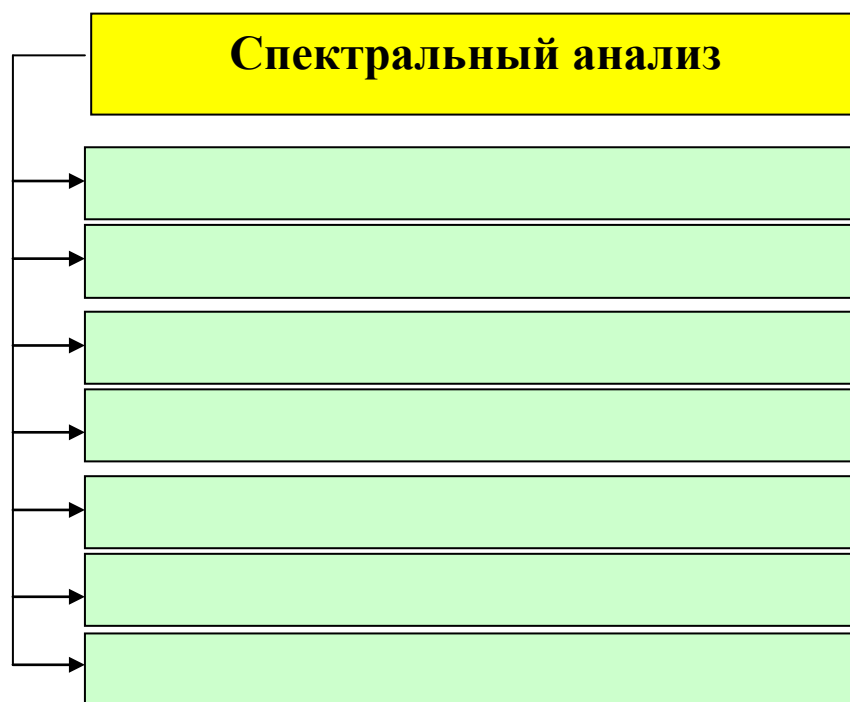


Рис. 6. Спектральный анализ человеческого волоса.

4-задание. Составьте диаграмму “Возможности спектрального анализа”



5-задание. Составьте синквейн к словам: “Полярограф”, “Спектрометр”, “Излучение”.

1. Полярограф 2. ... 3. ... 4. ... 5. ...	1. Спектрометр 2. ... 3. ... 4. ... 5. ...	1. Излучение 2. ... 3. ... 4. ... 5. ...
---	--	--

2-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ. СТРОЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СПЕКТРОМЕТРА. ИЗУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ВЕЩЕСТВ.

Цель работы: Изучение строения ультрафиолетового спектрометра SHIMADZU UV-2600.
Изучение ультрафиолетовых спектров и люминесцентных свойств веществ.

Теоретическая часть.

Ультрафиолетовое излучение (УФИ) - электромагнитное излучение оптического диапазона, которое условно подразделяется на коротковолновое (УФИ С - с длиной волны 200-280 нм), средневолновое (УФИ В - с длиной волны 280-320 нм) и длинноволновое (УФИ А - с длиной волны 320-400 нм). Техника измерения УФ спектров в осн. такая же, как спектров в видимой области. Спектральные приборы для УФС отличаются тем, что вместо стеклянных оптич. деталей применяют аналогичные кварцевые (реже флюоритовые или сапфировые), к-рые не поглощают УФ излучение. Для отражения УФ излучения используют алюминиевые покрытия. Приемниками служат обычные или маложелатиновые фотоматериалы, а также фотоэлектрич. приборы, гл. обр. фотоэлектронные умножители, счетчики фотонов, фотодиоды, ионизационные камеры. Для увеличения чувствительности при использовании фотоматериалов иногда регистрируют флуоресценцию, вызванную исследуемым УФ излучением.

Для возбуждения УФ спектров испускания атомов и молекул служат пламя, дуга постоянного или переменного тока, низко- и высоковольтные искры, ВЧ и СВЧ разряд (в т.ч. безэлектродный), плазмотроны, разряд в полном катоде, лазерное излучение и др. УФ спектры поглощения и отражения получают в осн. с использованием таких источников излучения, как *дейтериевые (водородные), ртутные, ксеноновые и др. газоразрядные* лампы. Используют также нагретые до ок. 3000 К твердые тела, напр. разл. *вольфрамовые лампы* (с ленточным излучателем или со сферич. анодом, разогреваемым дуговым разрядом, и др.). Источниками линейчатых спектров служат спектральные лампы разл. конструкций (напр., с полым катодом). Применяют также лазеры, излучающие в УФ области (водородный лазер).

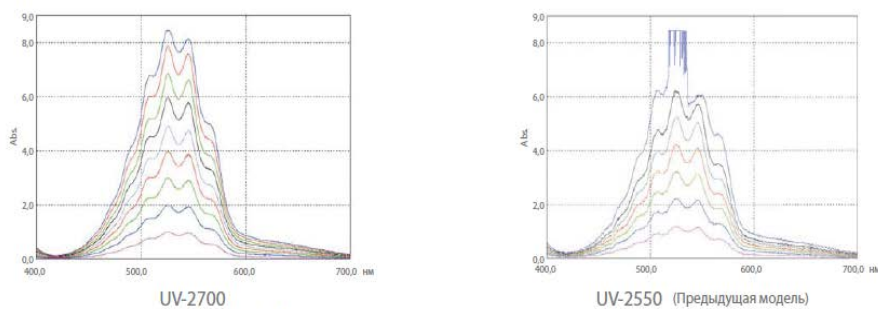
Как правило, при облучении УФ излучением вещество не разрушается и не изменяется, что позволяет получать данные о его хим. составе и структуре. В УФ области проявляются электронные спектры, т. е. положение полос и линий определяется разностью энергий разл. электронных состояний атомов и молекул. Здесь лежат резонансные линии нейтральных, одно- и двукратно ионизованных атомов, а также спектральные линии, испускаемые многократно ионизованными атомами в возбужденном состоянии. В ближней УФ области сосредоточены полосы поглощения большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Технические характеристики и возможности УФ спектрометра SHIMADZU UV-2600.



Технические характеристики

Оптическая схема	Двухлучевая	
Монохроматор	UV-2600:	одиночный (Черни-Тернера);
	UV-2700:	двойной (монохроматор Черни-Тернера и предмонохроматор Литтрова)
Спектральный диапазон	UV-2600:	185–1400 нм (с интегрирующей сферой), 185–900 нм (без интегрирующей сферы)
	UV-2700:	185–900 нм
Ширина щели	0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 и 5 нм	
Скорость сканирования	от 4000 до 0,5 нм/мин	
Скорость установки длины волны	до 14000 нм/мин	
Детектор	Фотоумножитель R-928 и дополнительные полупроводниковые детекторы в интегрирующих сферах	
Погрешность по шкале длин волн	± 0,1 нм при 656,1 нм (D2); ± 0,3 нм в остальном диапазоне	
Воспроизводимость по шкале длин волн	± 0,05 нм	
Уровень рассеянного излучения	UV-2600:	≤ 0,005% (220, 340 и 370 нм)
	UV-2700:	≤ 0,00002% (340 и 370 нм); ≤ 0,00005% (220 нм)
Фотометрируемые величины	Поглощение (Abs), пропускание (%T), отражение (%), энергия (E)	
Фотометрический диапазон	от – 5 до +5 Abs (UV-2600); – 8,5 до +8,5 Abs (UV-2700)	
Фотометрическая точность	± 0,002 Abs (при 0,5 Abs); ± 0,003 Abs (при 1 Abs); ± 0,006 Abs (при 2 Abs); ± 0,3% T	
Фотометрическая воспроизводимость	± 0,001 Abs (0,5 Abs); ± 0,001 Abs (1 Abs); ± 0,1% T	
Дрейф нулевой линии	≤ 0,0002 Abs/час (UV-2600); ≤ 0,0003 Abs/час (UV-2700)	
Размеры прибора	450 * 600 * 250 мм	
Вес	23 кг	



По сравнению с предыдущей моделью UV-2700 позволяет ещё точнее измерять высокие значения оптической плотности.



Рис. 7. Принципиальная схема строения спектрометра. <http://element-msc.ru/katalog/molekuliarnaiia-i-atomnaia-spektroskopiia/uf-vid-spektrofotometriy-shimadzu/spektrofotometr-uv-2600-uv-2700>

Что такое флюоресценция? Это — испускание видимого света веществами под действием видимого или невидимого излучения с более короткой длиной волны. Если свечение наблюдается в течение заметного промежутка времени после отключения источника, вызвавшего свечение, то такое послесвечение называется фосфоресценцией. Иногда фосфоресценция отличается по цвету от исходной флюоресценции. Это происходит в тех случаях, когда некоторые волны, обуславливающие флюоресценцию, сразу гасятся с прекращением облучения, тогда как другие волны затухают постепенно. Термин "люминесценция" используется для обозначения обоих эффектов — флюоресценции и фосфоресценции. "Термофосфоресценция" — свойство камня через какое-то время после облучения испускать видимый свет при нагревании. Фосфоресценция в таких случаях является как бы "замороженной", и для ее освобождения требуется затрата тепловой энергии.

По характеру спектров люминесценции р.з.э. можно разбить на две группы. Первую группу, или группу гадолиния, составляют самарий (Зш), европий (Ей), гадолиний (Ос1), тербий (Тб) и диспрозий (Оу), которые занимают центральное место среди р.з.э. Их растворы обладают очень характерными узкими полосами люминесценции, которые при низких температурах разрешаются на отдельные линии. Вторую группу — группу церия составляют церий

(Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), иттербий (Yb), которые занимают крайние положения среди р. з. э. Их растворы обладают широкими диффузными полосами люминесценции.

Наиболее ярко флуоресцируют трехвалентные ионы лантанидов цериевой группы самарий, европий, гадолиний, тербий и диспрозий. Твердые соли этих элементов и их растворы имеют яркую флуоресценцию при возбуждении светом с длиной волны 200—300 нм. В этой области длин волн ионы лантанидов имеют бесструктурные спектры поглощения.

Наибольшей интенсивностью среди РЗЭ обладает фиолетовая флуоресценция иона Ce^{3+} фотографирование сплошной полосы его излучения в области 315—407 нм допускает открытие церия при разбавлении раствора до 10 % [67, 68] и определение при содержании 1—5 мкг/мл [110]. Желто-зеленое излучение раствора тербия состоит из ряда узких полос, наиболее яркие расположены около 490, 545, 590, 620 и 650 нм чувствительность его фотографического открытия достигает 10 % [67, 68]., Описано количественное определение этого элемента при возбуждении водородной лампой на спектрофотометре с фотоумножителем, возможное в присутствии трехвалентных ионов других РЗЭ [220] (см. табл. 1У-23). Узкая полоса излучения гадолиния, расположенная около 310 нм, дает возможность открывать его при концентрации до 10 %. Чувствительность открытия по красной флуоресценции европия (основные группы линий около 593, 616 и 695 нм) намного ниже и соответствует около 0,01% [67, 68]. Значительно слабее по интенсивности широкие диффузные полосы излучения празеодима и неодима, а также узкие полосы (группы линий) самария и диспрозия [68]. Спектр флуоресценции празеодима состоит из ультрафиолетовой полосы 225—320 нм с максимумами около 240 и 275 нм, которая в 10 раз интенсивнее его голубого излучения в области 450—530 нм с максимумом при 485 нм [253]. Оранжево-красное свечение самария включает три группы линий, расположенных около 560, 595 и 640 нм [99] спектр диспрозия содержит линии с длиной волны 472, 489, 571 и 665 нм [64]. Использованию собственной флуоресценции ионов РЗЭ (кроме тербия) в практике массового химического анализа препятствует отсутствие стабильных и достаточно мощных источников коротковолнового ультрафиолетового излучения, необходимого для возбуждения иХ свечения. [с.191]

На основе РЗМ созданы новые люминофоры, светящиеся в красной, зеленой и голубой частях спектра. В цветном телевидении, например, роль красных люминофоров играют соли иттрия, активированные европием. В жидкостных и твердых лазерах рабочим веществом служат тербий, самарий, европий, празеодим. Теперь большинство используемых в лазерной технике кристаллов легировано тем или иным лантаноидом. Велика роль в этой области алюмоиттриевого граната. Окись неодима применяется в электронных приборах как диэлектрик с малым коэффициентом линейного расширения. Сульфиды самария и церия, селенид гадолиния используются как высокотемпературные термоэлектрогенераторы в кондиционерах воздуха, в установках для охлаждения электронной аппаратуры.

Задания для индивидуальной работы:

1-задание. Изучите строение, технические характеристики и функциональные возможности УФ спектрометра SHIMADZU UV-2600.

2-задание. Определите длину волны для полос поглощения и люминесценции ионов Марганца и Европия (рис. .

В работе были исследованы два состава оксифторидных стекла. Первое стекло имело следующий состав: 5 мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ – 95 мол.% $\text{MgPbCa}(\text{Ba})\text{SrAl}_2\text{F}_{14}$, куда в качестве активатора вводили MnF_2 . Концентрация MnF_2 составляла 2-20 мол.% при одновременном введении EuF_3 в количестве 0.2 мол.%. Европий вводился в качестве сенсibilизатора для марганца при возбуждении на длине волны 465 нм. Второе стекло имело следующий состав: 0.3SiO_2 - 0.15AlO_3 / 0.29CdF_2 - 0.18PbF_2 - 0.05ZnF_2 - $0.03(\text{Eu},\text{Y})\text{F}_3$. Для получения различных концентраций активатора иттрий эквимолярно заменялся на европий. Таким способом были получены образцы с концентрациями 1 и 3 мол.% EuF_3 .

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 900 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн 300–500 нм с шагом 0.1 нм, время интеграции 0.2 с. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение импульсного лазера LS-2131M фирмы Lotis ТП с приставкой-преобразователем излучения HG-T, длина волны лазерного излучения составляла 355 нм, энергия возбуждения составляла 10 мДж. Регистрация спектров проводилась в видимом диапазоне длин волн (400–800 нм) с использованием монохроматора (Model Acton-300, Acton Research Corp.), фотоэлектронного умножителя (Model Hamamatsu R928) и цифрового синхронного усилителя (Model SR850, Stanford Research Systems). Все измерения проводились при комнатной температуре и были нормированы на кривую спектральной чувствительности приемника.

На рисунке 8 представлены спектры поглощения образцов, активированных ионами марганца и европия, в области работы синих светодиодов.

Наиболее интенсивная полоса поглощения с максимумом около 405 нм в марганце представляет собой наложение полос поглощения следующих энергетических переходов ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow \text{E}({}^4\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ [9]. Поглощение Mn^{2+} в области 450-465 нм отсутствует. У ионов Eu^{3+} наблюдается интенсивная полоса с максимумом на 460 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Добавляя ионы Eu в стекло с марганцем можно повысить эффективность накачки за счет передачи энергии с уровня ${}^5\text{D}_2$ европия на уровень ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ марганца.

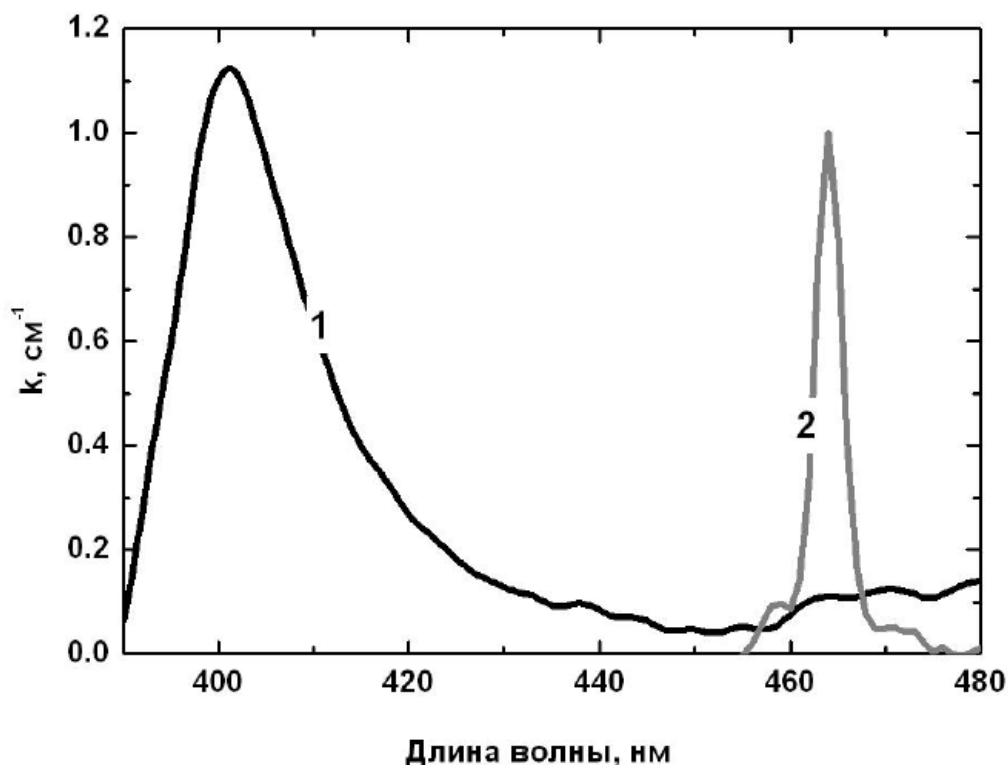


Рис. 8. Спектры поглощения образцов, активированных ионами марганца и европия, в области работы синих светодиодов.

Рассмотрим спектр возбуждения и люминесценции стекла, содержащего 3 мол.% фторида европия (Рис. 9).

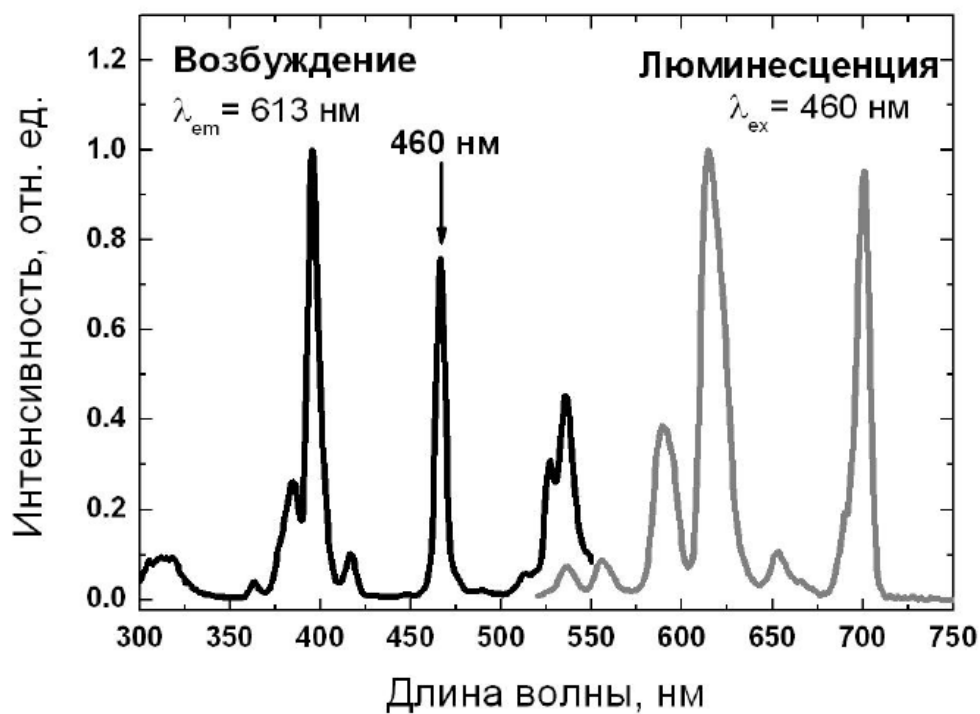


Рис. 9. Спектры возбуждения и люминесценции иона европия в оксифторидном стекле.

В спектре люминесценции наблюдаются две относительно слабые полосы люминесценции в зеленой области спектра, а также четыре полосы в оранжевой и красной области, это переходы

соответственно $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (595 нм), $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (613 нм), $5D_0 \rightarrow 7F_3$ (650 нм) и $5D_0 \rightarrow 7F_4$ (700 нм). Для практических применений наиболее интересны полосы с максимумами 590 и 613 нм, поскольку данные цвета воспринимаются человеческим глазом как красный. При больших длинах волн (>650 нм) чувствительность глаза снижается, и вклад этих длин волн в восприятие красного света меньше. На спектре возбуждения видно, что максимальная эффективность возбуждения люминесценции на 613 нм будет наблюдаться для длин волн около 405 нм, но при возбуждении в области работы синих светодиодов эффективность ниже всего на 25 %.

Определите длину волны для полос поглощения и люминесценции ионов Марганца и Европия.

Запишите ответ в виде таблицы:

Метод изучения	
Применяемое оборудование	
Диапазон изучения вещества, нм	
Спектральный диапазон возбуждения, нм	
Максимумы на спектре возбуждения, нм	1)
Максимумы на спектре возбуждения отвечают элементам и энергетическим переходам:	2)
Длина волны для образования спектра люминесценции, нм	
Максимумы на спектре люминесценции, нм	1)
Максимумы на спектре люминесценции отвечают элементам и энергетическим переходам:	2)

3-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ. ИЗУЧЕНИЕ ЯМР, ЭПР СПЕКТРОВ ВЕЩЕСТВ.

Цель практического занятия: Изучение ЯМР и ЭПР спектров веществ и определение состава сложных групп. (4 ч.)

Теоретическая часть.

По реакции веществ на внешнее магнитное поле и по упорядоченности их внутренней структуры, определяют магнитные свойства вещества. В соответствии с этими параметрами их делят на такие группы:

- **Парамагнетики**
- **Диамагнетики**
- **Ферромагнетики**
- **Антиферромагнетики**

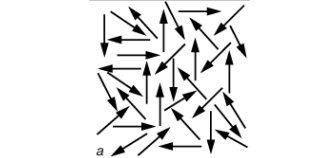
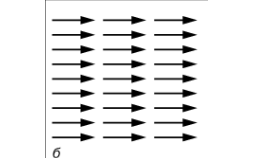
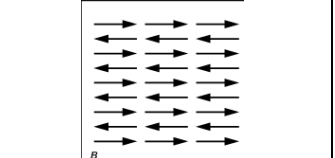
Диамагнетики и парамагнетики ($\mu < 1$). Вещества, которые имеют отрицательную магнитную восприимчивость, не зависящую от напряженности магнитного поля, называются диамагнетики. Давайте разберемся, какие магнитные свойства вещества, называются отрицательной магнитной восприимчивостью. Это когда к телу подносится магнит, и оно при этом отталкивается, а не притягивается. К диамагнетикам относятся например, стекло $\mu=0,999987$, золото $\mu=0,999961$, инертные газы, водород, фосфор, цинк, азот, кремний, висмут, медь, серебро. То есть это вещества, которые находятся в сверхпроводящем состоянии или имеющие ковалентные связи.

Парамагнетики ($\mu > 1$). У этих веществ магнитная восприимчивость тоже не зависит от того, какая напряженность поля существует. Она при этом положительная. То есть при сближении парамагнетика с постоянно действующим магнитом, возникает сила притягивания. К ним можно отнести воздух $\mu=1,00000038$, платину $\mu=1,00025$, алюминий $\mu=1,000023$, кислород, марганец, железо.

Ферромагнетики ($\mu \gg 1$). Вещества, у которых высокая положительная магнитная восприимчивость, называются ферромагнетиками. У этих веществ, в отличие от диамагнетиков и парамагнетиков, магнитная восприимчивость зависит от температуры и напряженности магнитного поля, причем в значительной мере. К ним относятся кристаллы никеля, кобальта $\mu=175$, трансформаторная сталь $\mu=8000$.

Антиферромагнетики и ферримагнетики. Вещества, у которых во время нагревания совершается фазовый переход данного вещества, сопровождающегося появлением парамагнитных свойств, называются антиферромагнетиками. Если температура становится ниже какой-то определенной, эти свойства у вещества наблюдаться не будут. Примерами этих веществ будут марганец и хром.

Ферримагнетики характеризуются присутствием в них некомпенсированного антиферромагнетизма. Их магнитная восприимчивость тоже зависит от температур и напряженности магнитного поля. Но отличия у них все же, есть. К этим веществам можно отнести различные оксиды.

Взаимодействие различных веществ с внешним магнитным полем			
			
Парамагнитное вещество во внешнем поле- атомные магниты разупорядочены	Ферромагнитное вещество - атомные магниты упорядочены	Антиферромагнитное вещество- атомные магниты ориентированы анти магнитный момент отсутствует	Ферримагнитное вещество - некомпенсированная антипараллельная ориентация

Магнитные свойства минералов и пород

Магнитные свойства ферромагнитных минералов

Минерал	Хим. формула	Точка Кюри (°C)	Намагниченность 10^3 А/м	χ Ед. СИ
магнетит	Fe_3O_4	578	490	4-25
гематит	Fe_2O_3	560-640	1.5-2.5	10^{-4} - $2 \cdot 10^{-3}$
маггемит	Fe_2O_3	560-640	435	4-25
шроттин	Fe_7O_8	300-325	17-70	10^{-2} - 10^{-1}

Магнитные свойства горных пород

χ (магнитная восприимчивость) опр-ся главным образом концентрацией ферромагнитных минералов.

Кроме того: $\chi = f$ (размера кристалла ф.м. – χ – растет с увел. зерен),

$\chi = f$ (формы включений ф.м. – менее магнитны г.п., где ф.м. минералы образуют изолированные включения),

J_n (естеств. остат. намагн.) = f (состава и истории развития – не изм-ся при изменении направления и интенсивности внешнего поля),

J_i – индуцированная намагниченность обычно пропорциональна χ и имеет то же направление, что и магнитное поле Земли.

Рассмотрим ЯМР спектры комплексных соединений кобальта, алюминия, марганца на примере ацетилацетатов соответствующих металлов. Реакция образования ацетилацетатов:

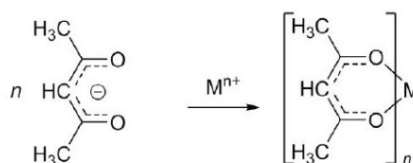


Figure 2. Acetylacetonate forms neutral complexes with most metals.

(<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12317>)

ЯМР спектры комплексов металлов были изучены с использованием Парамагнитного протокола на ЯМР-спектрометре «Spinsolve NMR spectrometer», для снятия ^1H -NMR спектра использован хлороформ-д. Ниже приведены ЯМР-спектры ацетилацетонатов алюминия, кобальта и марганца.

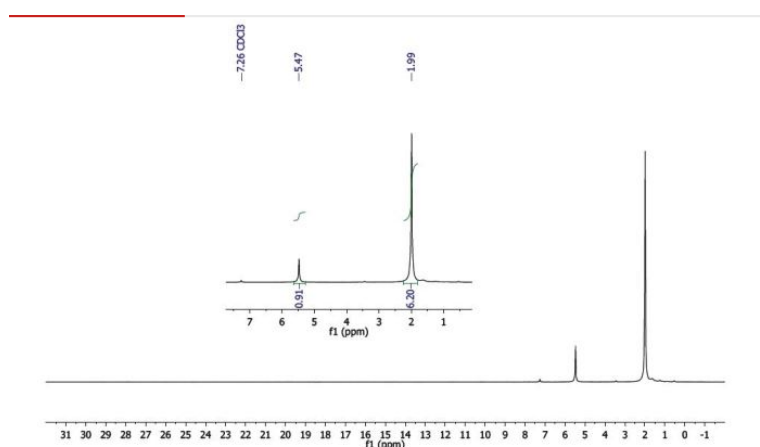


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of $\text{Al}(\text{acac})_3$.

Рис. 3. ^1H -ЯМР спектр $\text{Al}(\text{acac})_3$.

Как видно из рис. 3 на ^1H -ЯМР спектре $\text{Al}(\text{acac})_3$, имеется резкий резонанс в области от 0 до 8 ppm, который часто наблюдается для большинства молекул. На основе этих резонансов можно считать, что комплекс диамагнитен, как предсказано, так как ион Al^{3+} имеет электронную конфигурацию неона и, следовательно, не имеет неспаренных электронов.

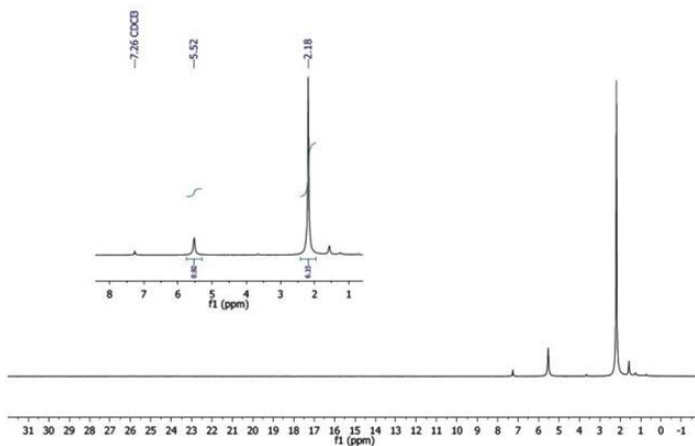


Figure 4. ^1H -NMR spectrum of $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Рис. 4. ^1H -ЯМР спектр $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Изучение ^1H -ЯМР спектра $\text{Co}(\text{acac})_3$ (рис. 4) показало, что спектр имеет большое сходство со спектром $\text{Al}(\text{acac})_3$, следовательно и комплекс $\text{Co}(\text{acac})_3$ обладает диамагнитными свойствами. Изучение ^1H -ЯМР спектра $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (Рис. 5) показывает, что спектр имеет широкий и низкий резонанс, можно предположить что это соединение обладает парамагнитными свойствами. Действительно, октаэдрические комплексы $\text{Mn}(\text{III})$ имеют конфигурацию электронов d^4 , следовательно они всегда являются парамагнитными и при низком и при высоком спине (в обоих случаях есть неспаренные электроны).

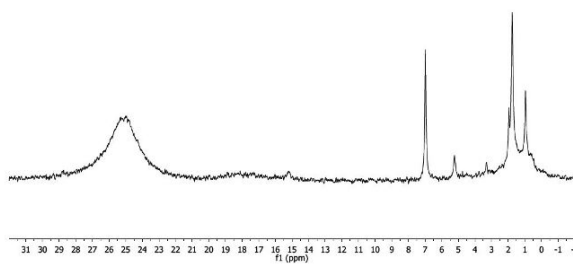


Figure 6. ^1H -NMR spectrum of $\text{Mn}(\text{acac})_3$.

Рис. 6. ^1H -ЯМР спектр $\text{Mn}(\text{acac})_3$.



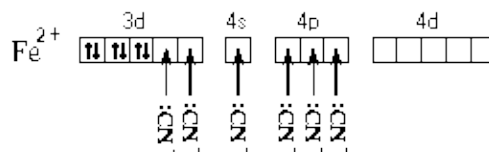
Figure 7. Two possible electronic structures for $\text{Mn}(\text{III})$.

Рис. 7. Высокий спин и низкий спин-конфигурация для $\text{Mn}(\text{III})$.

Рассмотрим магнитные свойства веществ на примере координационных соединений переходных металлов.

В большинстве комплексных частиц между центральным атомом и лигандами связи ковалентные. Все они или их часть образованы по **донорно-акцепторному механизму**. В наименее прочных комплексах (например, в аквакомплексах щелочных и щелочноземельных элементов, а также аммония) лиганды удерживаются электростатическим притяжением. Связь в комплексных частицах часто называют донорно-акцепторной или координационной связью.

Это говорит о том, что цианидный комплекс прочнее аквакомплекса. В цианидном комплексе отсутствуют неспаренные электроны у атома железа, следовательно цианидный комплекс является диамагнетиком. Все это связано с несколько иным электронным строением этого комплекса:



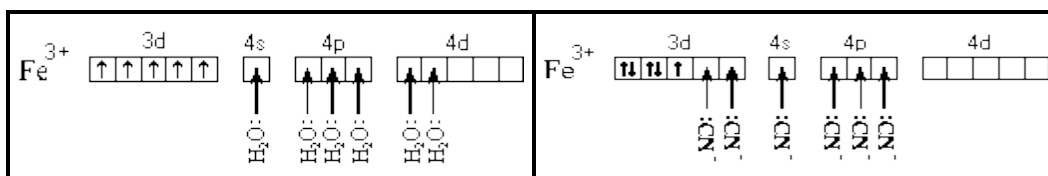
Более «сильные» лиганды CN^- образуют более прочные связи с атомом железа, выигрыва в энергии хватает на то, чтобы «нарушить» правило Хунда и освободить $3d$ -орбитали для неподеленных пар лигандов. Пространственное строение цианидного комплекса такое же, как и аквакомплекса, но тип гибридизации другой – d^2sp^3 .

Таким образом знание электронной конфигурации центрального атома, положения лиганда в спектрохимическом ряду и симметрии комплекса, позволяет не только объяснять, но и предсказывать магнитные и спектроскопические свойства комплексов.

"Сила" лиганда зависит прежде всего от электронной плотности облака неподеленной пары электронов, то есть, она увеличивается с уменьшением размера атома, с уменьшением главного квантового числа, зависит от типа гибридизации и от некоторых других факторов. Важнейшие лиганды можно выстроить в ряд по возрастанию их «силы» (своеобразный «ряд активности» лигандов), который называется *спектрохимическим рядом лигандов*:

Лиганды слабого поля	Лиганды средней силы	Лиганды сильного поля
I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , F^-	H_2O , NCS^- , CH_3COO^- , NH_3	NO_2^- , CO , CN^-

Для комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ схемы образования выглядят следующим образом:



Для комплексов с координационным числом = 4 возможны две структуры: тетраэдр (в случае sp^3 -гибридизации), например, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, и плоский квадрат (в случае dsp^2 -гибридизации), например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Задания для самостоятельного изучения:

1. Изучите ^1H -ЯМР спектр $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (рис.8). Определите магнитные свойства данного соединения и приведите схему электронного строения комплекса ионов $\text{Fe}(\text{III})$.

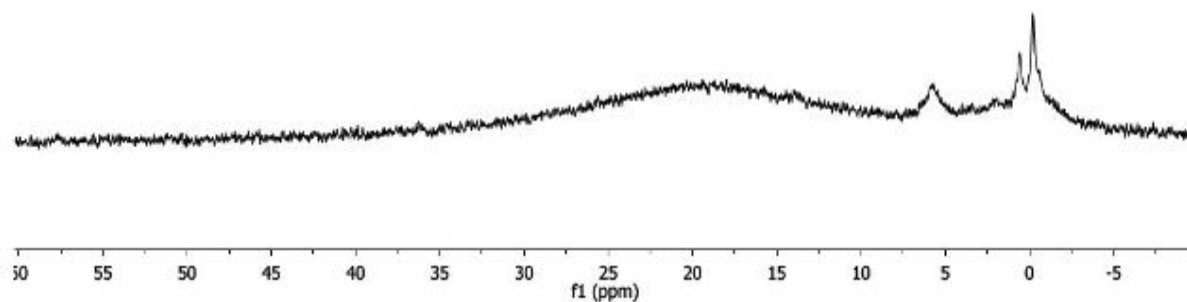


Figure 8. ^1H -NMR spectrum of $\text{Fe}(\text{acac})_3$

2. Составьте схему электронного строения комплексных ионов и определите магнитные свойства координационных соединений:

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	3 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 s <input type="text"/>	4 p <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	4 d <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>

Ответы:

1.

As shown in Figure 8, the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ includes wide and downfield resonances, similar to the manganese complex. This indicates that the complex is paramagnetic. Two probable electron configurations, low spin or high spin, exist in octahedral Fe(III) centres, as shown in Figure 9. Fe(III) is d^5 as unpaired electrons exist in both configurations, and hence, the complex is paramagnetic.

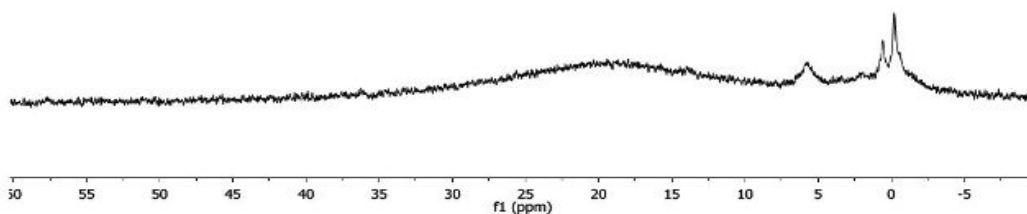


Figure 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{Fe}(\text{acac})_3$

2.

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- диамагнетик, sp^3 -гибр.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- диамагнетик, sp^3 -гибр.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
- диамагнетик, sp -гибр.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- парамагнетик, sp^3 -гибр.

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- диамагнетик, dsp^2 -гибр.

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- парамагнетик, sp^3 -гибр.

$[\text{CoF}_6]^{3-}$
парамагнетик, d^2sp^3 -гибр.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
диамагнетик, d^2sp^3 -гибр.

3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
3 d	4 s	4 p	4 d
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	

	3d	4s	4p	4d	гибридизация	структура комплекса
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		sp	линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		dsp^2	квадратная
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		d^2sp^3	октаэдрическая

Электронные структуры комплексов правильно отражают их магнитные свойства. Так, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -диамагнитны, у них нет неспаренных электронов. В противоположность $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ - парамагнитен.

В октаэдрических комплексах, образуемых ионами с электронными конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , возможно различное размещение электронов – либо высоко-, либо низкоспиновое в зависимости от параметра расщепления Δ и энергии спаривания P . Последняя определяется как разность энергий межэлектронного взаимодействия низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) конфигураций, деленная на число спаривающихся электронов. Очевидно, что низкоспиновое состояние реализуется тогда, когда $P < \Delta$, а высокоспиновое – когда $P > \Delta$.

Электронная конфигурация координ. иона	Ион-комплексобразователь	P , см ⁻¹	Лиганды	Δ , см ⁻¹	Электр. конфигурация октаэдр. иона	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	23500	H_2O	13900	$d_e^3 d_\gamma^1$	ВС
	Mn^{3+}	28000	H_2O	21000	$d_e^3 d_\gamma^1$	ВС
d^5	Mn^{2+}	25200	H_2O	7800	$d_e^3 d_\gamma^2$	ВС
	Fe^{3+}	30000	H_2O	13700	$d_e^3 d_\gamma^2$	ВС
d^6	Fe^{2+}	17700	H_2O	10400	$d_e^4 d_\gamma^2$	ВС
		17700	CN^-	33000	$d_e^6 d_\gamma^0$	НС
	Co^{3+}	21000	F^-	1300	$d_e^4 d_\gamma^2$	ВС
		21000	NH_3	23000	$d_e^6 d_\gamma^0$	НС
d^7	Co^{2+}	22500	H_2O	10100	$d_e^5 d_\gamma^2$	ВС

4-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. МЕТОД ИОННОГО ОБМЕНА. МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ.

Методы разделения. Определяемый элемент, как правило, необходимо предварительно перевести в форму, удобную для идентификации или измерения. Большое значение имеют методы группового разделения и методы выделения отдельных элементов. Методы разделения основаны на различии свойств соединений и связаны с переводом элемента в другую фазу путем **осаждения, перегонки, экстракции.**

Выделение элемента (или группы сходных элементов) **осаждением** в форме малорастворимых соединений является одним из наиболее старых и часто применяемых методов. Осаждение многих сопутствующих ионов можно предупредить переводением их в устойчивые комплексные ионы. При выполнении разделений методом осаждения нередко осадок захватывает и прочно удерживает вещества, которые сами по себе не осаждаются при добавлении реагента. Это явление, называемое сопряженным осаждением, или соосаждением, затрудняет количественное разделение элементов.

Метод экстракции. Установление состава комплекса методом экстракции. При разделении элементов методом **экстракции** водный раствор вещества встряхивают с подходящим органическим растворителем, не смешивающимся с водой. Если одно нести хорошо растворимо в органическом растворителе, то оно переходит в органическую фазу. Однако некоторая часть, его остается в водном растворе. Повторение экстракции приводит к более полному разделению. Таким путем, например, отделяют ионы железа (III) от ионов алюминия, висмута, кальция, кадмия, хрома, кобальта, свинца, марганца, никеля, осмия, палладия, титана, урана (экстракция ведется эфиром из солянокислого раствора).

Экстракцией называют процесс распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами и основанное на этом выделение и разделение веществ.

Процесс экстракции характеризуют следующими основными величинами:

константа экстракции $K_{\text{эк}}$ — константа равновесия реакции экстракции;

константа распределения P — отношение концентрации вещества в строго определенной форме в органической фазе к его концентрации в той же форме в водной фазе в условиях равновесия;

коэффициент распределения E — отношение аналитической (общей) концентрации вещества в органической фазе к его аналитической концентрации в водной фазе (обычно в условиях равновесия);

степень извлечения R — доля экстрагированного в фазу органического растворителя вещества от общего количества вещества при данных условиях в процентах;

фактор разделения S — отношение коэффициентов распределения двух разделяемых элементов.

Разделение веществ методом экстракции основано на различной растворимости их в несмешивающихся растворителях.

Экстракционный метод — не только быстрый прием разделения, но и эффективный способ концентрирования малых количеств определяемых элементов. Нередко для разделения используют метод дистилляции или отгонки, например фтор отгоняют в виде фтористого водорода или кремнефтористоводородной кислоты, германий — в виде тетрахлорида.

Одним из наиболее эффективных методов разделения является **хроматографический метод**. Различают адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную хроматографию.

В адсорбционной хроматографии разделение смесей основано на различной адсорбируемости веществ. Растворитель должен адсорбироваться значительно слабее компонентов анализируемой смеси. Это обеспечивает наиболее полное использование разделяющей способности адсорбента.

Распределительная хроматография основана на различие коэффициентов распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых (неподвижная фаза) находится в порах сорбента, а вторая представляет собой промывающий раствор (подвижная фаза). Сорбент, удерживающий жидкую фазу, представляет собой гидрофильное вещество типа силикагеля (крупнопористого, чтобы уменьшить влияние адсорбции) или крахмала. В качестве неподвижной фазы обычно берется вода, метиловый спирт или нитрометан. Распределительная хроматография используется, например, для отделения ниобия и тантала от титана.

Большое значение приобрел вариант распределительной хроматографии, в котором в качестве сорбента используется бумажная пульпа или бумажные листы. Хроматография на бумаге основана на различие скорости движения компонентов анализируемой смеси и скорости движения растворителя. Хроматография на бумаге применяется для разделения редкоземельных элементов.

Метод ионного обмена. Формы комплексов в растворе, расчет молярного состава форм комплексов. Методы основанные на ионном обмене дают возможность отделять цирконий от гафния и других элементов, рений от молибдена титан от молибдена, торий от редкоземельных элементов и т. п. Разработаны методы разделения элементов с применением сильноосновных анионитов. Например, индий можно успешно отделить от алюминия, железа и мышьяка, пропуская солянокислый анализируемый раствор через колонку с сильноосновным анионитом.

В **ионообменной хроматографии** в качестве твердых адсорбентов применяют ионообменные смолы, или иониты.

В некоторых случаях, если сорбируемые катионы достаточно отличаются по сорбционным свойствам, можно последовательно элюировать их из раствора одним и тем же растворителем. На рис. приведена кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов, сорбированных катионитом, при промывании цитратным буферным раствором. Как видно из рисунка, в первую очередь элюируются ионы церия, затем лютеция и других, последними элюируются ионы европия и самария.

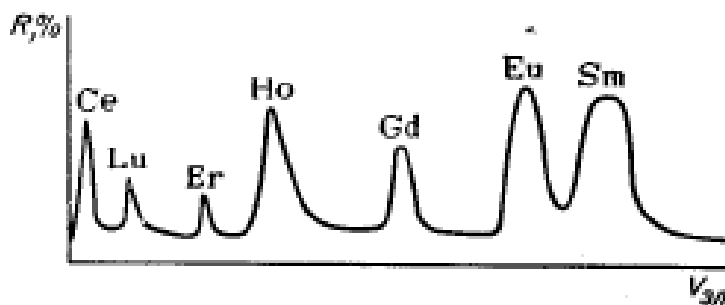


Рис. 8. Кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов

Хроматография – метод разделения и анализа смеси веществ, основанные на различной сорбции компонентов анализируемой смеси (подвижной фазы) определенным сорбентом (неподвижной фазой). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга. Хроматографические методы занимают видное место для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

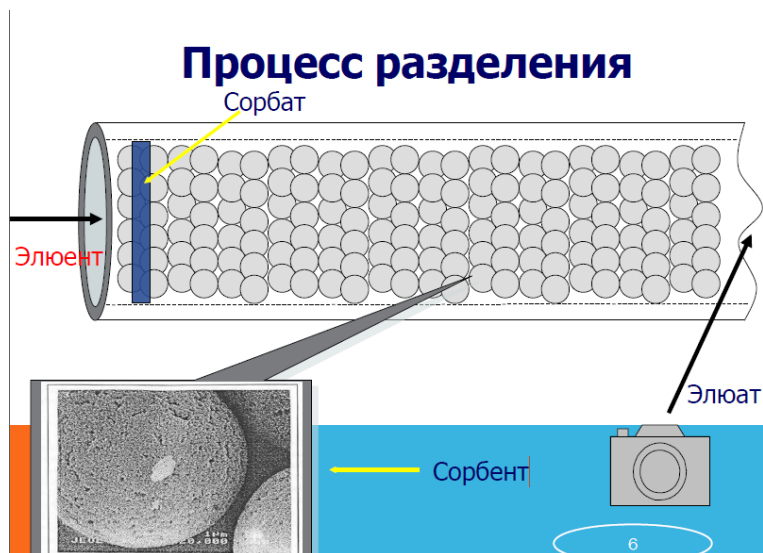
Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Преимущества

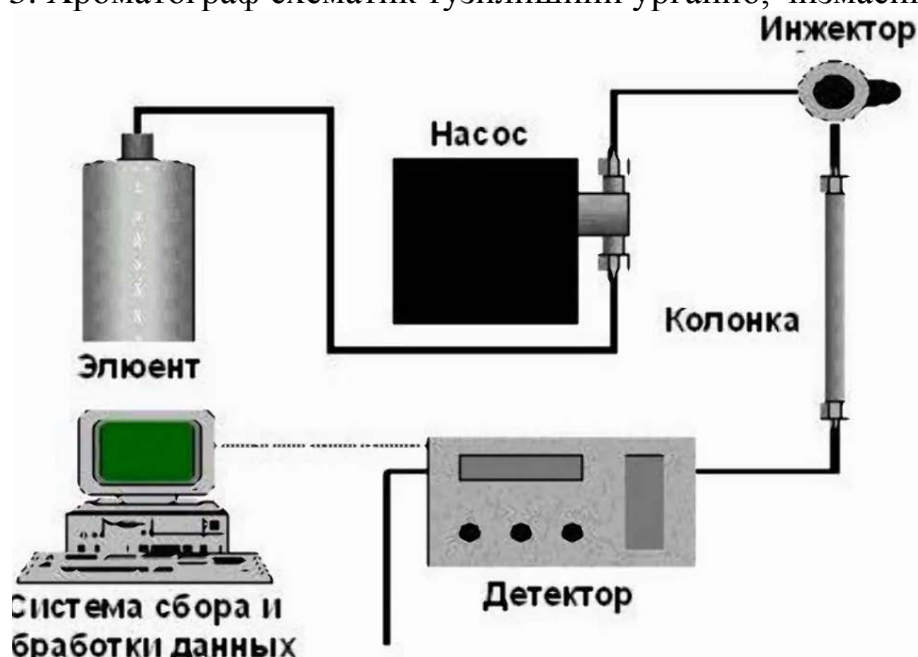
- высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами.
- возможно разделение соединений с близкими свойствами

Вазифалари:

1. Хроматография усуллаари мавзусига Кластер диаграммасыни тузинг.
2. Хроматграфик усулда ишлаш тарзини тушунтириб беринг. Таянч сўзларни келтиринг.



3. Хроматограф схематик тузилишини ўрганиб, чизмасини тузинг.э\



В 1903 г. русский ботаник Цвет М.С. опубликовал работу «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу», положившей начало хроматографии.

Хроматография - гибридный аналитический метод, а хроматограф - аналитическая система, сочетающая разделение и определение. Разделение основано на распределении компонентов между двумя фазами - **неподвижной** и **подвижной**. Независимо от сложности устройства основными узлами хроматогра-

фа являются: дозатор (система ввода пробы), колонка и детектор. Кроме этого в установке имеются устройства для подачи подвижной фазы (газ - носитель или растворитель) и для преобразования импульса детектора в аналитический сигнал. Подсоединенный к хроматографу компьютер, имеющий запоминающее устройство с записанной на нем электронной базой данных, обеспечивает аналитика богатой информацией и автоматизацию всего хроматографического процесса, которая устраняет субъективные ошибки и увеличивает скорость обработки результатов.

В качестве примера рассмотрим разделение меди(II) и железа(III) методом ионообменной хроматографии с последующим титриметрическим определением меди и фотометрическим определением железа. Медь (II) и железо (III), совместно присутствующие в водном растворе, можно разделить на катионообменнике (например, на катионите КУ-2). Предварительно катионит, которым заполнена хроматографическая колонка, переводят в H-форму.

Для разделения меди(II) и железа(III) их переводят в комплексные соединения с противоположными знаками зарядов, прибавляя в анализируемую смесь растворы сульфосалициловой кислоты и аммиака. В этих условиях медь(II) образует положительно заряженный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а железо(III) – отрицательно заряженный сульфосалициловый комплекс, состав и заряд которого зависят от концентрации прибавленной сульфосалициловой кислоты и pH среды.

Обычно считается, что в условиях проведения анализа образуется три-сульфосалицилатный анионный комплекс железа(III) желтого цвета.

При пропускании полученного раствора через колонку с катионитом в H-форме катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сорбируются на катионите, а отрицательно заряженные сульфосалицилатные комплексы железа(III) на катионите не сорбируются и уносятся с ПФ, которую собирают в мерной колбе.

После этого через колонку несколько раз пропускают смесь растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, собирают элюат в ту же мерную колбу, которую затем доводят до метки дистиллированной водой, и получают раствор желтого цвета, содержащий все исходное железо(III).

Медь(II) затем элюируют из колонки раствором HCl, собирая элюат в другую мерную колбу. Для этого через колонку с катионитом, содержащим медь(II), пропускают 4 М раствор HCl, после чего колонку несколько раз промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cu(II) – ион, при этом аммиачный комплекс меди(II) разрушается и медь(II) элюируется уже в форме хлоридных комплексов. Элюат и промывные воды, собранные в мерной колбе, доводят дистиллированной водой до метки и получают раствор, содержащий всю отделенную медь(II). Содержание меди(II) в растворе определяют йодометрическим титрованием, а Fe(III) фотоколориметрическим методом.

Литература

- 1 Драго Р. Физические методы в химии. МИР-1 -стр 420; Том 2. стр 450; 1980г.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие методы разделения элементов существуют?
2. Какие виды смол применяют в методе ионного обмена?
3. Приведите примеры метода экстракции металлов из растворов?
4. Установление состава комплекса методом экстракции.
5. На чем основан принцип действия адсорбционно-комплексобразовательных колонок для разделения металлов.

Электрохимические методы. Электрохимические методы анализа основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций. Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами. Принята следующая классификация этих методов:

1 Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

– методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы.

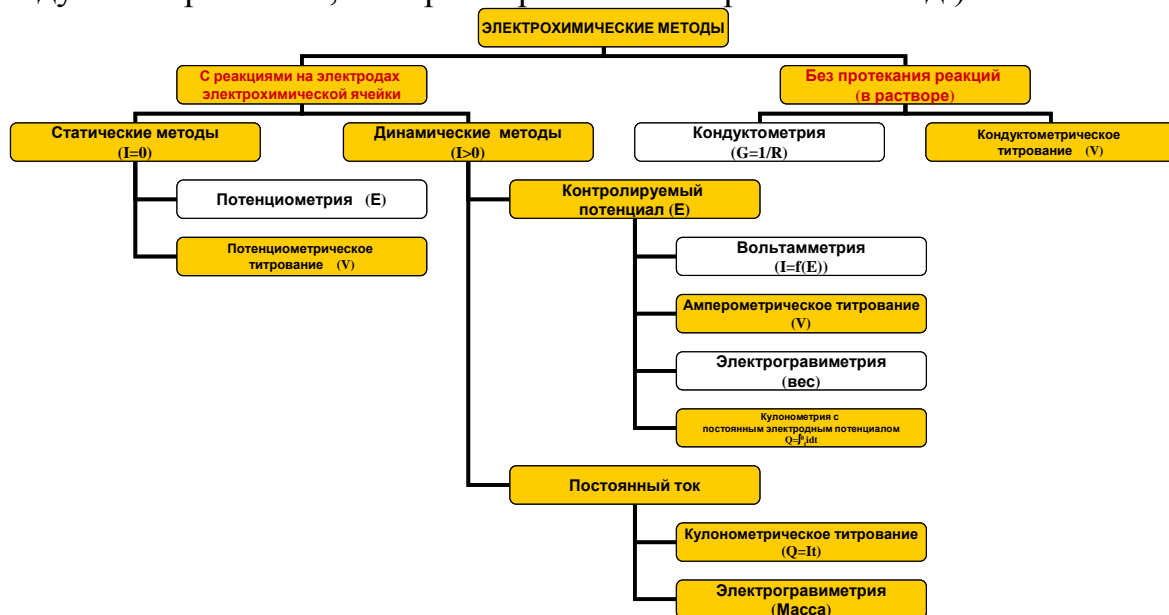
– методы с наложением внешнего потенциала. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

2 Классификация по способу применения.

Различают прямые и косвенные методы.

– прямые методы. Измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (Прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

– косвенные методы – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. д.).



I=сила тока
E=потенциал

R=сопротивление
G=электропроводность
Q=количество электричества
t=время
V=объем стандартного раствора
m= масса осадка на электроде

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

Метод электропроводности. Основы теории метода. Кондуктометрия (Кондуктометрический анализ)

Основатель этого метода – немецкий физик Кольрауш, который впервые в 1885 г. предложил уравнение зависимости электропроводности растворов сильных электролитов от концентрации. Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного вещества и миграции образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – релаксационный эффект – и со стороны противоположно заряженных ионов – электрофоретический эффект. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. То есть электропроводность (W) – это величина обратная сопротивлению: $W = 1/R$, сименс ($См = Ом^{-1}$, обратный Ом).

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \frac{ScU}{L}$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; c – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $L S = \text{const}$ получим:

$$W = KcU$$

Различают удельную (κ , каппа) и эквивалентную электропроводность (λ).

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность: См/м.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1$ см. Размерность: См г экв⁻¹ см².

Зависимость κ и λ выражается уравнением

$$\lambda = \cdot 1000 \kappa / n$$

где n – нормальная концентрация.

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Определение структуры комплексов, кинетики процесса диссоциации. Расчет константы гидролиза.

С помощью кондуктометрии определяют структуры комплексов, кинетики процесса диссоциации. Расчет константы гидролиза. При этом различают: прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия. Измеряют электропроводность исследуемого раствора и по градуировочному графику, построенному в тех же условиях для стандартных растворов, определяют концентрацию исследуемого раствора. Метод нашел ограниченное применение, так как он неселективен, т. е. электропроводность – величина аддитивная, обусловленная присутствием всех ионов. Тем не менее, метод используется для непрерывного контроля производства: качества пищевых продуктов, определения влажности различных материалов (бумаги, газов, зерна, текстильных материалов) и широко применяется для определения общего солевого состава воды (речной, минеральной, дистиллированной); для определения растворимости малорастворимых электролитов; определения констант диссоциации электролитов в том числе комплексных соединений (K_n).

Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография. Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях ($> 3 n$) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

Кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта. При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 см^3) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки ($2 - 5 \text{ см}^3$). Для получения надежных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т. д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

Достоинства: возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

Потенциометрия

Метод известен с 90-х гг. XIX в., однако признан как аналитический метод анализа только в 20-х гг. XX в.

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для опреде-

ления содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

Зависимость величины электродного потенциала (ЭП) от активности ионов в растворе выражается уравнением Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln cf$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная ($R = 314.8$ Дж/моль К); T – абсолютная температура; n – число электронов (e), участвующих в реакции; c – концентрация, моль/дм³; f – коэффициент активности.

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $f = 1$, то активность (a) заменяют на концентрацию (c). Если перейти от \ln к \lg , то при $T = 298$ (25 °С) уравнение Нернста запишется так:

$$E = E_0 + (0,059/n) \lg c$$

Электроды

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые электронообменные (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные);
- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными, или ионообменными, их называют также ионоселективными.

Обратимые электроды – электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода – электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в рас-

твор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т. д.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод (СВЭ) – электрод I рода – $\text{Pt}(\text{H}_2)/2\text{H}^+$. Его потенциал определяется величиной pH и при комнатной температуре равен:

$$E = E_0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{pH} . \quad (7.7)$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.) (рис. 7.1; 7.2).

Электроды II рода – электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли

х.с.э.

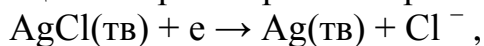
$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}$

н.к.э.

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}$

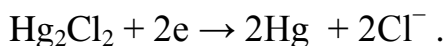
Концентрация Cl^- – поддерживается на определенном уровне путем добавления раствора хо-рошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают х.с.э. и н.к.э.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- , которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем AgCl , который хорошо проводит электрический ток (рис. 7.2.). Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl . В растворе устанавливается равновесие



т.е. его потенциал определяется концентрацией Cl^- – ионов. Потенциал данного хлорсеребряного электрода равен +0,201 В. При концентрации KCl 0,1 н он равен +0,29 ,0В, а при 1,0 н – 0,24 В.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и кало-мели Hg_2Cl_2 (рис. 7.1) Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией



Также, как и в случае х.с.э. потенциал зависит от концентрации Cl^- – ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl , потенциал электрода равен +0,244 В. Для 1 н раствора KCl $E = 0,280$ В; для 0,1 – 0,334 В.

Ионоселективные электроды – это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной. Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);

- газовые электроды;
- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $\text{MX}_1(\text{c}_1)$ /мембрана/ $\text{MX}_2(\text{c}_2)$.

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH (рис. 7.3).

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей не-большой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом

$\text{Ag, AgCl/HCl}(0.1 \text{ M})//\text{стекло}//\text{исследуемый раствор}//\text{KCl/ AgCl, Ag}$ стеклянный электрод	хлорсеребряный электрод
--	-------------------------

Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Виды потенциометрического метода анализа

Различают два вида потенциометрических измерений:

1 Прямая потенциметрия – определение концентрации ионов, в частности $[\text{H}^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – pH-метрия. Крупный вклад в теорию и практику pH-метрии внесли ученые: Б.П. Никольский,

М.М. Шульц, Е.Н. Виноградова и др.

2 Потенциометрическое титрование основано на использовании измерений ЭП для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциалом-измеряющий прибор. В качестве последних используют различные рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия, ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$.

Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности. Кривые потенциометрического титрования представлены на рис .

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

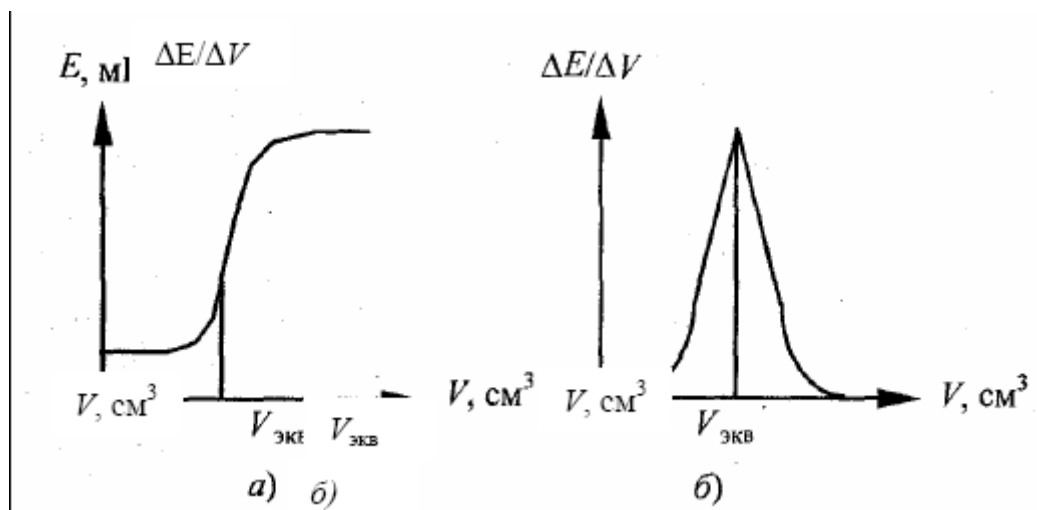


Рис. 9. а) зависимость E от V ; б) зависимость $\Delta E / \Delta V$ от V

Главное преимущество потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа – быстрота и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить определения в пробах объемом до десятых долей, см^3 . Потенциометрический метод дает возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, при этом исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2 – 10 %, при проведении потенциометрического титрования – 0,5 – 1,0 %. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10 до 10^{-5} (10^{-7}) М определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

Литература

- 1 Драго Р. Физические метод в химии. МИР-1 -стр 420; Том 2. стр 450; 1980г.
- 2 Шиффер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М. Ил.1962г, стр 350.
- 3 Россоти Ф. Россоти Х. Определение констант устойчивости и других коистант в растворах. М. МИР—1965г, стр 550.

Вопросы для самоконтроля

1. Каким способом можно классифицировать электрохимические методы?

2. В чем состоит сущность метода электропроводности?
3. В чем отличие методов прямой и обратной кондуктометрии.
4. В чем состоит сущность метода потенциометрии?
5. Каковы способы установления точки эквивалентности при потенциометрическом титровании?