

Лекция по методам контроля и
анализа веществ, лектор д.х.н., проф.
Подолоина Елена Алексеевна

План лекции

- Люминесцентный анализ;
 - Ядерный магнитный резонанс
 - Рентгеноструктурный анализ;
 - Хроматографические методы анализа;
 - Радиактивационный метод анализа
-

Люминесцентный анализ

Согласно определению Вавилова С.И. **люминесценция** – это свечение, избыточное над температурным, обладающее длительностью не менее, чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний.

Люминесценция не использует тепловую энергию нагретого тела, поэтому ее часто называют холодным светом. Люминесценция возникает в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное.

Таким образом, молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Это отличает люминесценцию от процессов несобственного излучения – рассеяния и отражения света.

В зависимости от природы энергии, вызывающей люминесценцию, её делят на несколько типов (классификация):

1) если частицы люминесцирующего вещества переходят в возбужденное состояние под действием света, то это *фотолюминесценция* (*флуоресценция* или *фосфоресценция*);

2) если под действием рентгеновских лучей, то это *рентгенолюминесценция*;

3) если в результате химических реакций, то – *хемилюминесценция*.

Люминесценция нашла применение в качественном и количественном анализах.

Качественный люминесцентный анализ основан на способности исследуемого вещества в соответствующих условиях люминесцировать или, реже, гасить люминесценцию. Возникновение или исчезновение люминесценции обычно наблюдается визуально. (пример – добавление салициловой кислоты в раствор соли цинка). Достоинством люминесцентных качественных реакций является их высокая селективность и очень низкие пределы обнаружения. **Количественный люминесцентный анализ** основан на прямой зависимости интенсивности люминесценции от концентрации люминесцирующего вещества. Основным методом – метод градуировочного графика. Большие перспективы имеет применение люминесцентных индикаторов в титриметрии – они меняют цвет или интенсивность излучения при изменении свойств раствора и позволяют обнаружить микросодержания всех элементов.

Применение таких индикаторов позволило решить ряд задач, связанных с анализом мутных и окрашенных сред. Интенсивность люминесценции значительно увеличивается при понижении температуры. Например, раствор, содержащий свинец в концентрированной соляной кислоте при температуре -196°C дает фиолетовое свечение.

Ядерный магнитный резонанс

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m) и спинового (s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n). Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Пример.

Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с

одинаковыми n и l - подуровнем.

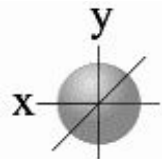
Для

$l=0$ s- подуровень, s- орбиталь - орбиталь сфера

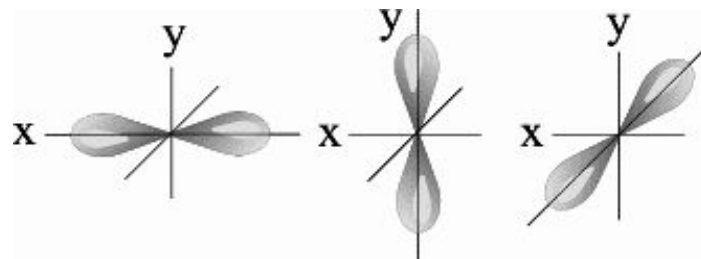
$l=1$ p- подуровень, p- орбиталь - орбиталь гантель

$l=2$ d- подуровень, d- орбиталь - орбиталь сложной формы

f-подуровень, f-орбиталь - орбиталь еще более сложной формы



S - орбиталь



Три p - орбитали



Пять d - орбиталей

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) орбитальное квантовое число l принимает единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Форма орбитали - сферическая; на первом энергетическом только один подуровень - $1s$. Для второго энергетического уровня ($n = 2$) орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$, s - орбиталь - сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $l = 1$, p - орбиталь - гантель.

Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня - $2s$ и $2p$. Для третьего энергетического уровня ($n = 3$) орбитальное квантовое число l принимает три значения: $l = 0$, s - орбиталь - сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 1$, p - орбиталь - гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $l = 2$, d - орбиталь сложной формы.

Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня - $3s$, $3p$ и $3d$.

Магнитное квантовое число (m) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Для s - орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p - орбитали ($l = 1$) - три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$.

Для d - орбитали ($l = 2$) - пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Таким образом, на s - подуровне - одна, на p - подуровне - три, на d -подуровне - пять, на f - подуровне - 7 орбиталей.

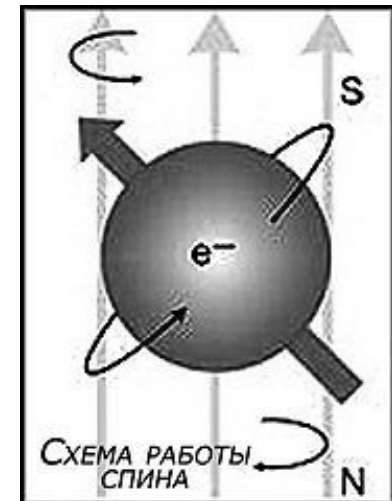
Спиновое квантовое число (s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$ соответствующие противоположным направлениям

вращения.

Принципы заполнения орбиталей.

1. Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n , l , m , s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).
2. Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма ($n + l$), тем меньше энергия орбитали. При заданном значении ($n + l$) наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду:
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$.
3. Правило Хунда. Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.

Спин - (от англ. *spin* — вертеть[-ся]) — собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого. Спином называют также собственный момент импульса атомного ядра или атома; в этом случае спин определяется как векторная сумма (вычисленная по правилам сложения моментов в квантовой механике) спинов элементарных частиц, образующих систему, и орбитальных моментов этих частиц, обусловленных их движением внутри системы.



История изучения спина

- В 1921 году опыт Штерна-Герлаха подтвердил наличие у атомов спина и факт пространственного квантования направления их магнитных моментов.
- В 1924 году, ещё до аккуратной формулировки квантовой механики, Вольфганг Паули вводит новую, двухкомпонентную внутреннюю степень свободы для описания валентного электрона в щелочных металлах.
- В 1927 году он же модифицирует недавно открытое уравнение Шрёдингера для учёта спиновой переменной. Модифицированное таким образом уравнение носит сейчас название уравнение Паули. При таком описании у электрона появляется новая спиновая часть волновой функции, которая описывается спинором — «вектором» в абстрактном (то есть никак не связанном с обычным) спиновом пространстве.
- В 1928 году Поль Дирак строит релятивистскую теорию спина и вводит уже четырёхкомпонентную величину — биспинор.
- Математически теория спина оказалась очень прозрачной, и в дальнейшем, по аналогии с ней, была построена теория изоспина.

Спин и магнитный момент

Несмотря на то, что спин не связан с реальным вращением частицы, он тем не менее порождает определённый магнитный момент, а значит, приводит к дополнительному (по сравнению с классической электродинамикой) взаимодействию с магнитным полем. Отношение величины магнитного момента к величине спина называется гиромангнитным отношением, и, в отличие от орбитального углового момента, оно не равно магнетону (μ):

$$\mu = g\mu_0 s$$

Введённый здесь множитель g называется g -фактором частицы; значения этого g -фактора для различных элементарных частиц активно исследуется в физике элементарных частиц.

Прецессия – явление, при котором ось вращения объекта поворачивается, например, под действием внешних моментов (волчок; на рисунке спина – черные стрелки вверху и внизу электрона)

Ядерный магнитный резонанс

Явление ЯМР открыто в 1946 году американскими физиками: Ф. Блохом и Е. Перселом для элементов с нечетным порядковым номером.

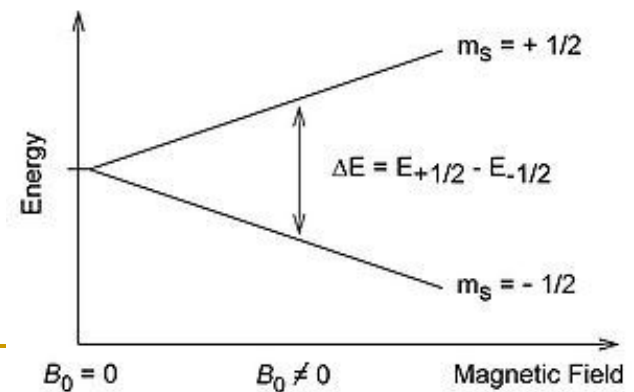
Если элемент обладает нечетным порядковым номером или изотоп какого-либо (даже нечетного) элемента имеет нечетное массовое число, ядро атома такого элемента (изотопа) обладает спином, отличным от нуля. Наличие неспаренного спина вызывает появление у атома ядерного магнитного момента. Поэтому внешнее магнитное поле будет влиять на распределение ядер атомов с нечетным порядковым номером, снимая вырождение энергетических уровней.

Спин ядра, равный $\frac{1}{2}$, соответствует двум возможным ориентациям вектора магнитного момента ядра в магнитном поле – по полю ($m = +\frac{1}{2}$) и против поля ($m = -\frac{1}{2}$). При этом состояние $m_s = -\frac{1}{2}$ обладает во внешнем поле несколько более высокой энергией, чем состояние $m_s = +\frac{1}{2}$.

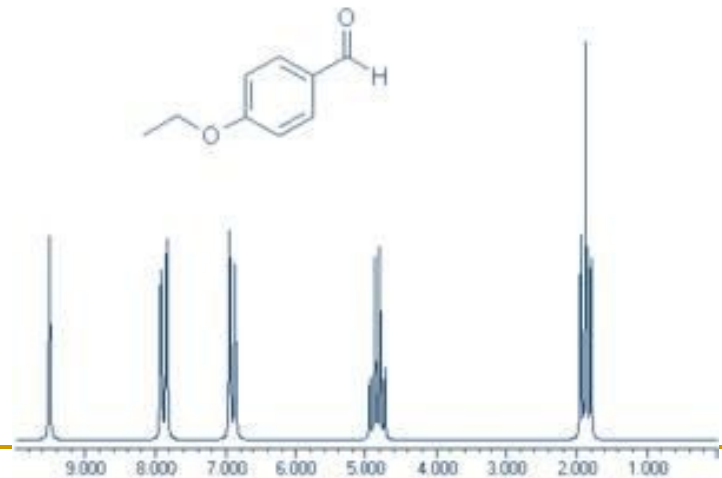
1. Энергия перехода между этими состояниями равна: $\Delta E = 2\mu H_0$, где μ – магнитный момент ядра; H_0 – напряженность внешнего магнитного поля.

При обычной температуре количество атомов элемента, находящихся в состоянии $+\frac{1}{2}$, примерно равно количеству атомов элемента, находящихся в состоянии $-\frac{1}{2}$.

Если такую систему, находящуюся в магнитном поле, напряженностью H_0 , поместить в переменное электромагнитное поле с частотой ν_0 , чтобы энергия кванта $h\nu_0$ совпала с энергией перехода $2\mu H_0$, т.е. чтобы: $h\nu_0 = 2\mu H_0$, то вследствие поглощения энергии поля ядра с нижнего энергетического уровня будут переходить на верхний.



Этот переход называется магнитным резонансом или магнитным резонансным переходом. Совокупность сигналов ЯМР, т.е. зависимость интенсивности поглощения от напряженности магнитного поля (или от частоты) называется спектром ЯМР. Основными его характеристиками являются высота (максимальная интенсивность) и ширина пика, измеренная на половине максимальной высоты сигнала.



Применение ЯМР. Спектроскопия

Приборы

Сердцем спектрометра ЯМР является мощный магнит. В эксперименте, впервые осуществленном на практике Пёрселлом, образец, помещенный в стеклянную ампулу диаметром около 5 мм, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор высокой добротности. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть большей, чем ядра, лишенные электронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем записывается самописцем. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен. Так как идущие от моста токи весьма малы, снятием одного спектра не ограничиваются, а делают несколько десятков проходов. Все полученные сигналы суммируются на итоговом графике, качество которого зависит от отношения сигнал/шум прибора. В данном методе образец подвергается радиочастотному облучению неизменной частоты, в то время как сила магнитного поля изменяется, поэтому его еще называют методом непрерывного облучения (CW, continuous wave).

Традиционный метод ЯМР-спектроскопии имеет множество недостатков. Во-первых, он требует большого количества времени для построения каждого спектра. Во-вторых, он очень требователен к отсутствию внешних помех, и как правило, получаемые спектры имеют значительные шумы. В-третьих, он непригоден для создания спектрометров высоких частот (300, 400, 500 и более МГц). Поэтому в современных приборах ЯМР используется метод так называемой импульсной спектроскопии (PW), основанной на фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В отличие от CW-метода, в импульсном варианте возбуждение ядер осуществляют не «постоянной волной», а с помощью короткого импульса, продолжительностью несколько микросекунд. Амплитуды частотных компонент импульса уменьшаются с увеличением расстояния от ν_0 . Но так как желательно, чтобы все ядра облучались одинаково, необходимо использовать «жесткие импульсы», то есть короткие импульсы большой мощности. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность достигает нескольких тысяч ватт.

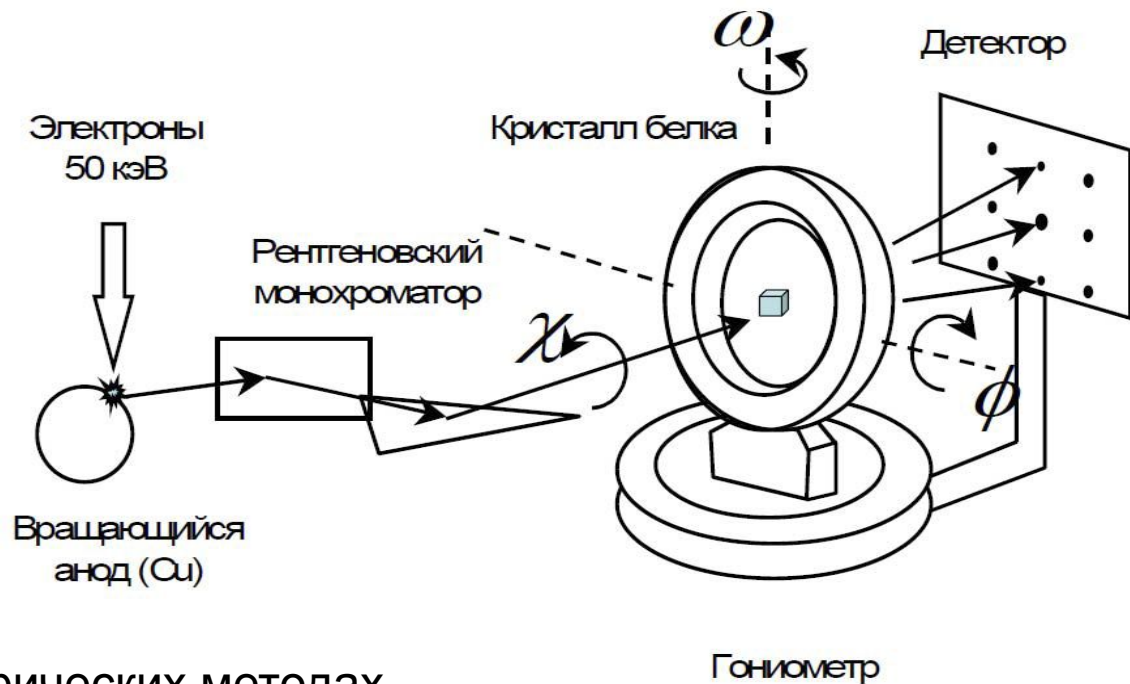
В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер — так называемый «спад свободной индукции» (FID, free induction decay). Для преобразования данного спектра используют математические методы, так называемое фурье-преобразование, по которому любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

Рентгеноструктурный анализ

Методы рентгеноструктурного анализа применяются для изучения кристаллической структуры металлов, сплавов, керамических материалов, а также тонких пленок при проведении экспериментальных исследований и позволяют анализировать следующие важные параметры структуры исследуемых материалов:

- определение кристаллической структуры (типа элементарной ячейки);
- точное определение параметров элементарной ячейки, макронапряжений;
- определение фазового состава исследуемого материала;
- определение параметров тонкой кристаллической структуры: (микроискажений, размеров областей когерентного рассеяния, плотности дефектов);
- анализ преимущественных ориентировок (текстур) в образце;
- исследование кристаллической структуры и фазового состава тонких пленок.

Принцип работы рентгеновского дифрактометра

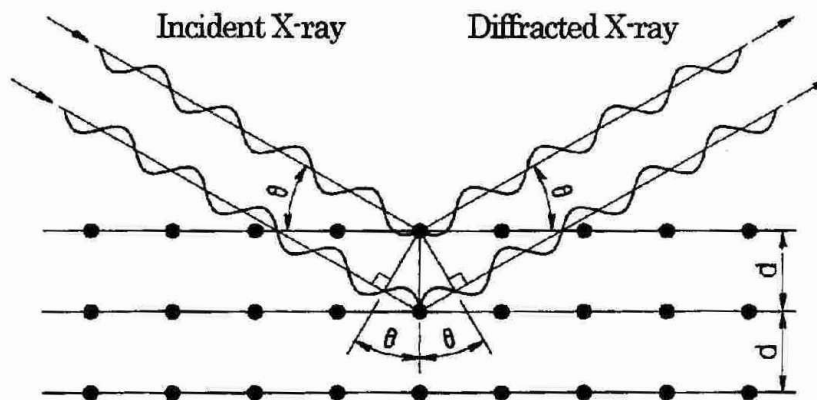


При рентгенографических методах исследования строения твердых тел применяются рентгеновские лучи с длинами волн от **0.2 Å до 2.5 Å**

Уравнение Брегга-Вульфа $\lambda = 2d \sin \theta$

Падающее рентгеновское излучение

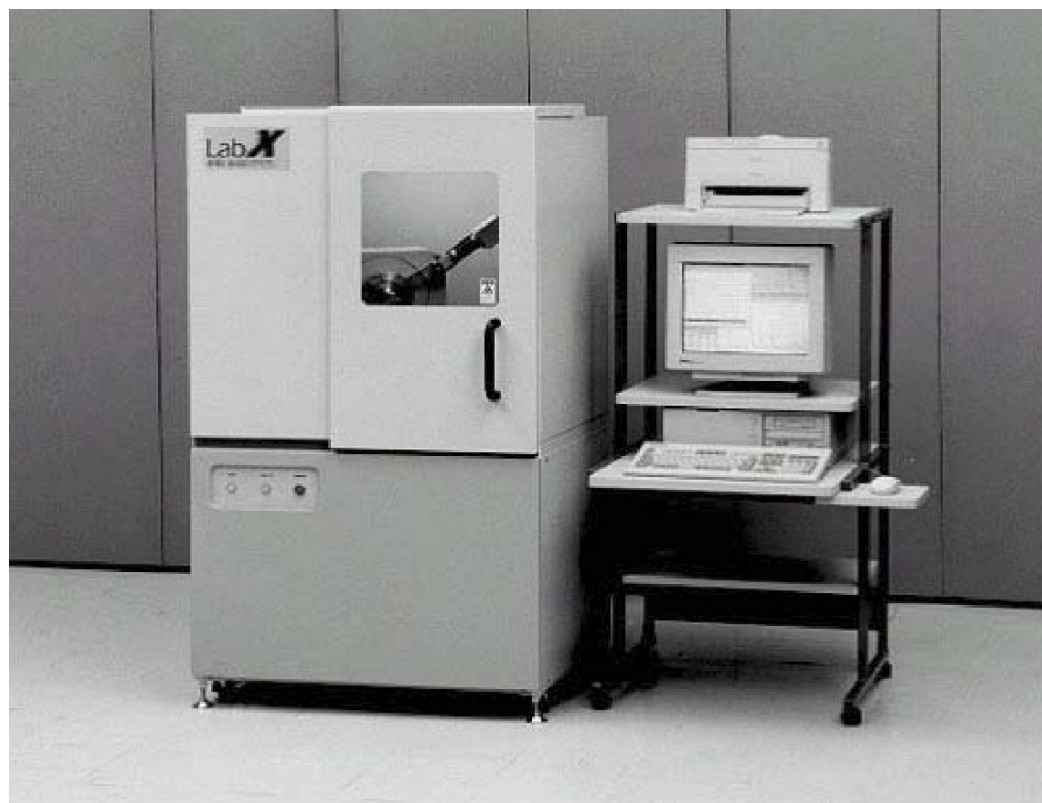
Дифрагированное рентгеновское излучение



Отражение рентгеновских лучей в кристалле

Путь, пройденный лучами, отраженными от соседних плоскостей, неодинаково. Разность хода лучей равна при этом $2d \sin \theta$, где d – расстояние между плоскостями, а θ – угол падения и угол отражения. В зависимости от величины угла θ отраженные лучи будут складываться или вычитаться, при этом максимальная амплитуда соответствует углам, при которых разность хода лучей соответствует целому числу волн, т.е. условию: $2d \sin \theta = n\lambda$

Рентгеновский дифрактометр XRD-6000



Основное меню XRD-6000

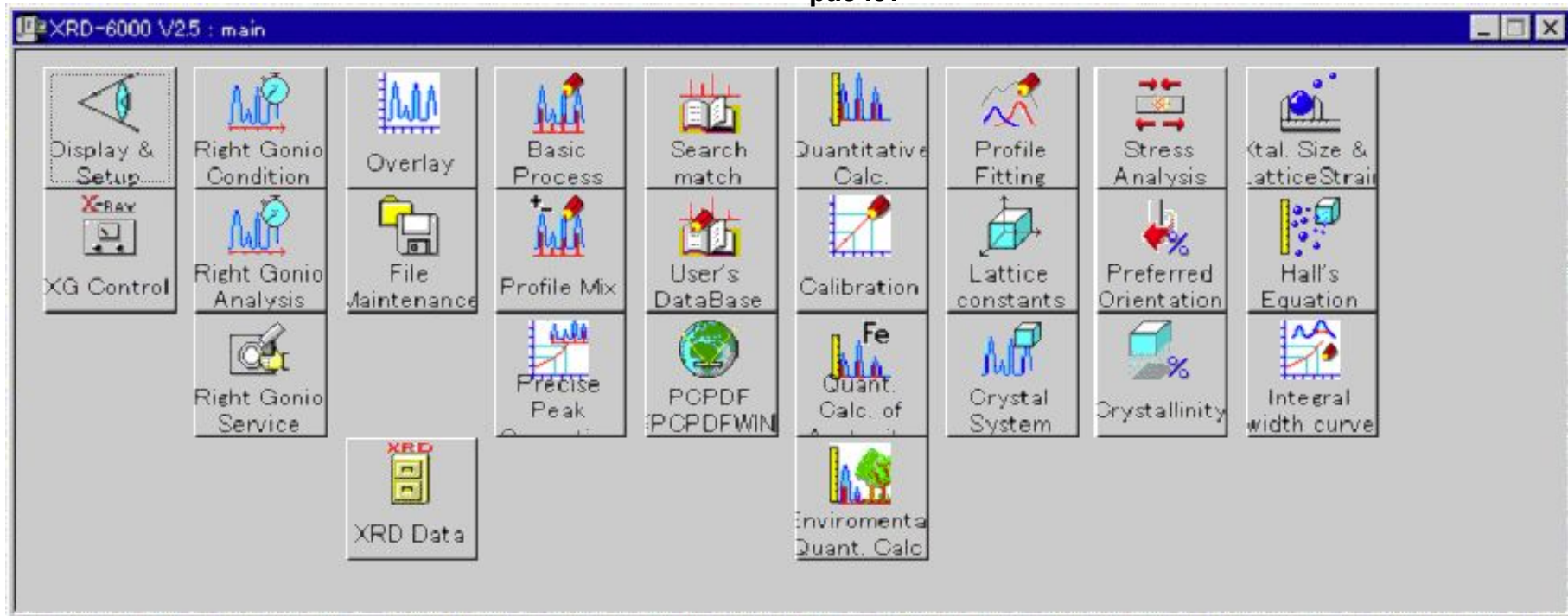
Юстировка
и измерения

Обработка
данных

Поиск
соотв.

Колич.
расчёт

Расширенные функции



Стандартное
программное
обеспечение

Оptionное
программное
обеспечение



< Group: 18_10_2012 Data: NEP_Fe2O3 >

Slit Correction
 No

Smoothing
 AUTO

B.G. Substruction
 AUTO

Ka1 - a2 Separate
 MANUAL

Peak Search
 AUTO

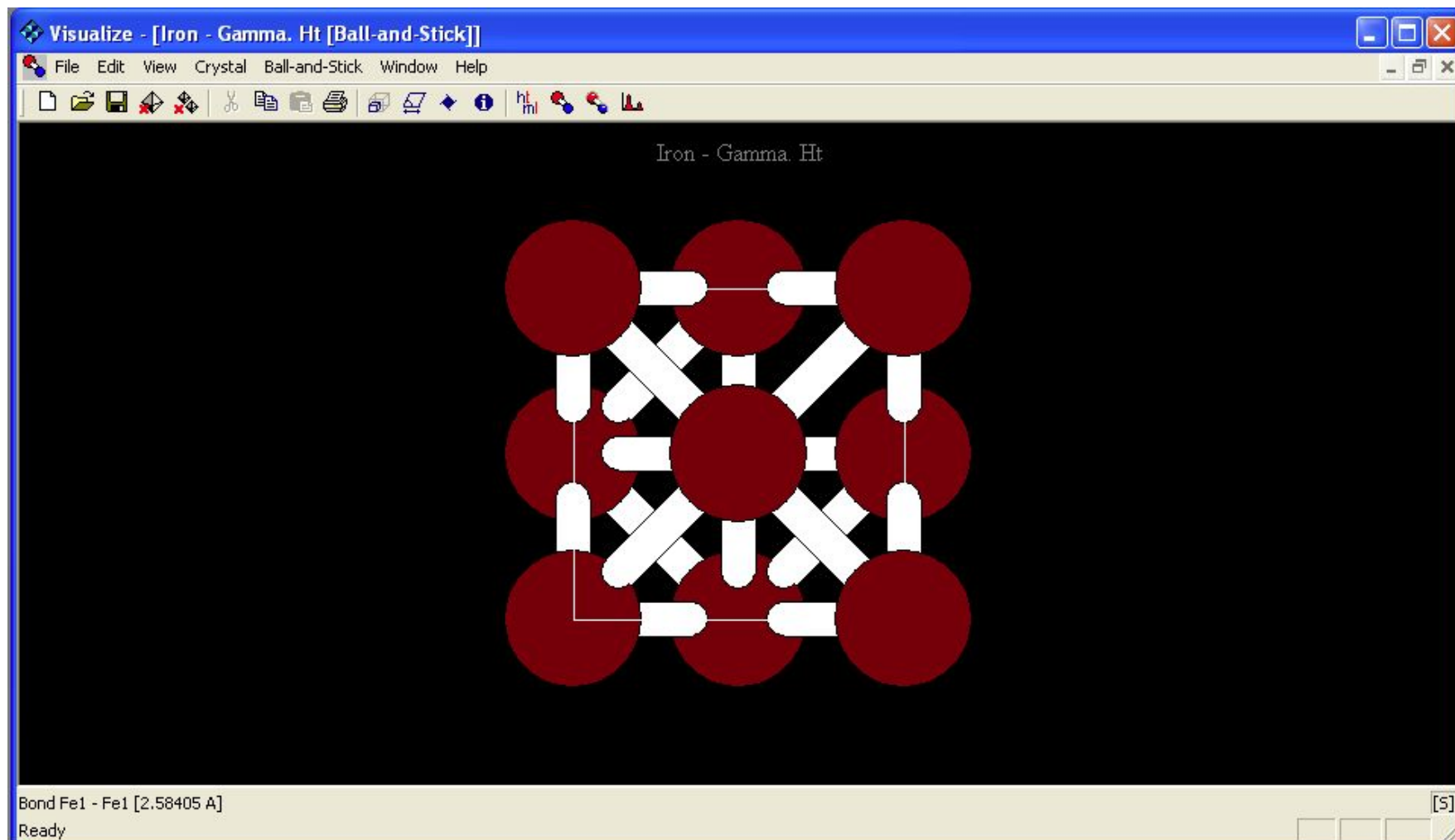
System error Correction
 NO

Precise peak Correction
 NO



For Help, press F1

Модель структуры



Качественный фазовый анализ

Определение фазового состава образца является наиболее распространённой и сравнительно легко решаемой задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решётку, а значит, характеризуется и определённым набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении её кристаллической структуры, а достаточно сравнить полученный из дифрактограммы ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями из базы данных (ASTM Diffraction Data File).

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ, т.е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна, кроме всех факторов интенсивности, и объемной доле данной фазы в смеси.

Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях.

В этой связи в настоящее время для количественного фазового анализа главным образом используется рентгеновский дифрактометр.

Дифракционные методы исследования и, в первую очередь, рентгеновский дифракционный анализ, являются основным источником сведений о структуре вещества на атомном уровне.

Достоинства рентгеноструктурного метода (РСА)

В отношении требований, предъявляемых к образцу, лучше всего дело обстоит в случае РСА:

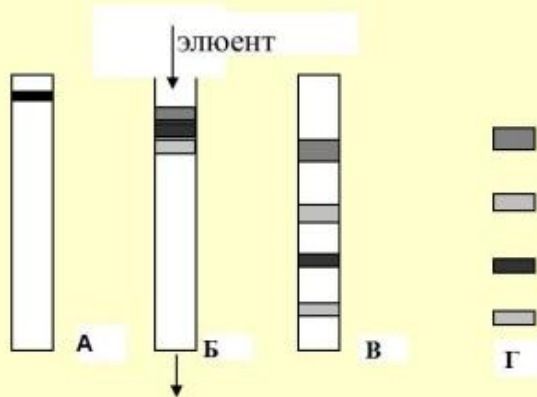
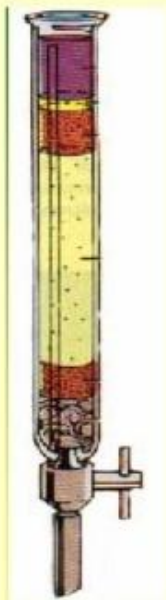
Поток электронов полностью поглощается при прохождении через слой в несколько микронов; рентгеновские лучи дают достаточную интенсивность рассеяния при пересечении слоя в мм.

Поэтому для рентгеноструктурных исследований нет жестких требований к размерам образца.

Недостатки рентгеноструктурного метода (РСА)

Необходим опыт оператора при расшифровке и интерпретации полученных данных.

Михаил Семенович Цвет (1872 -1919)

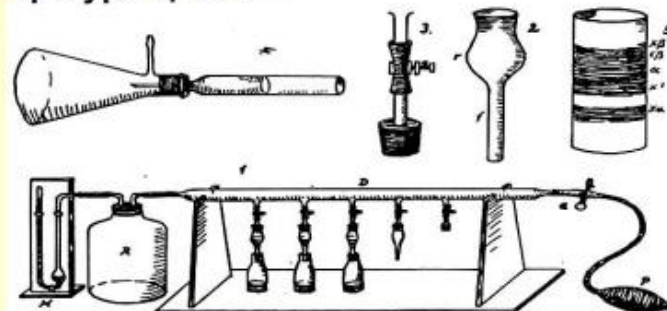


Разделение хлорофилла (1903)



Михаил Семенович Цвет

Аппаратура Цвета



Здесь была открыта хроматография

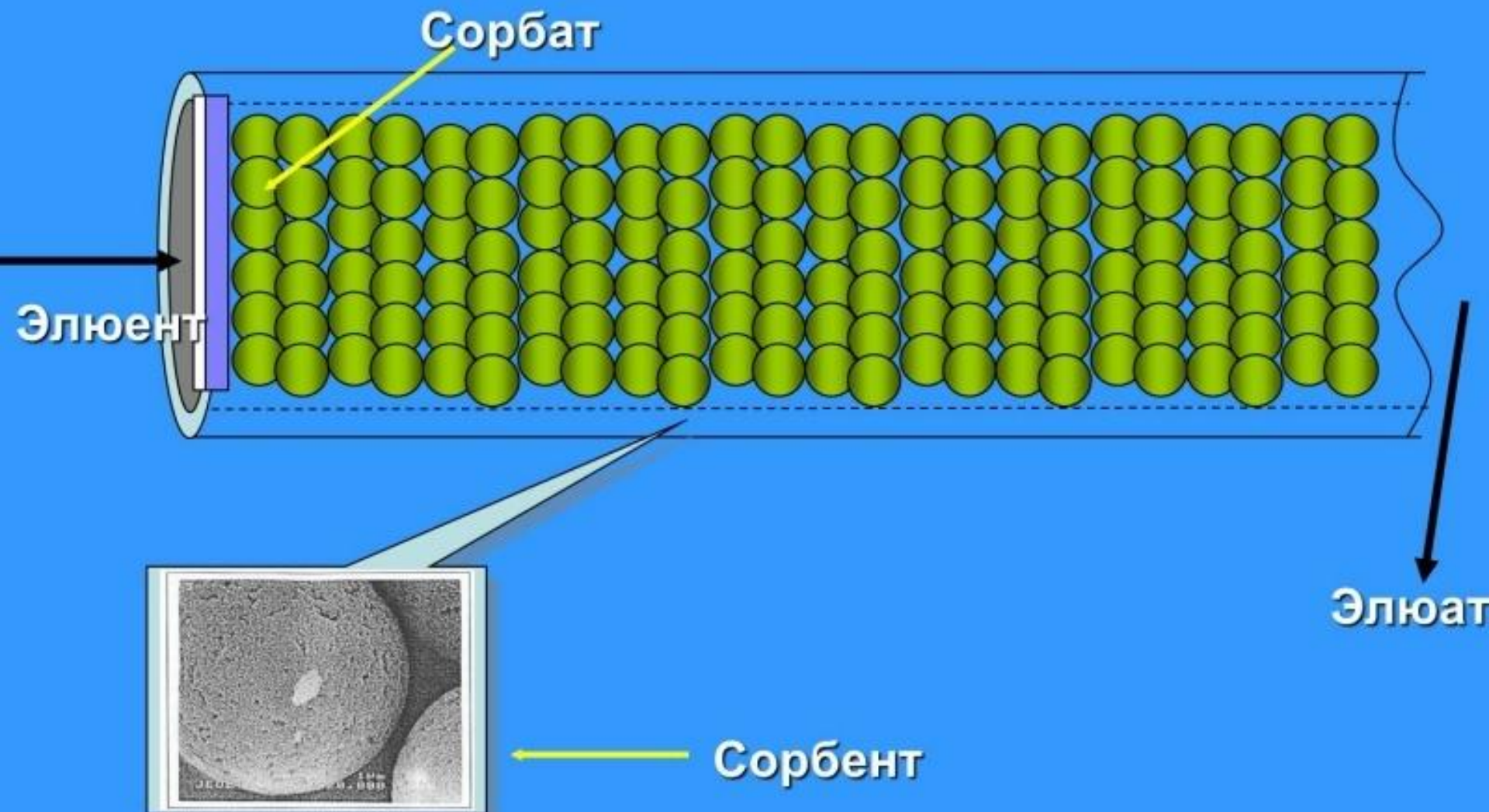
История хроматографического анализа

- 1903** – первый доклад М.С.Цвета о разделении хлорофилла;
- 1931** – признание приоритета Цвета как создателя хроматографии в целом и адсорбционно-хроматографического анализа в частности;
- 1937** - ионообменная хроматография (Г.Шваб, США);
- 1938** - тонкослойная хроматография (Н.А.Измайлов, М.С.Шрайбер, СССР);
- 1941** - жидкостная распределительная хроматография как метод анализа смесей аминокислот (А.Мартин, Р.Синдж, Англия);
- 1944** - бумажная хроматография (А.Мартин, Р.Синдж, Англия);
- 1945** - первые публикации по газоадсорбционной хроматографии;
- 1952** - А.Джеймс и А.Мартин создали газожидкостную хроматографию и предложили первую теорию разделения («теорию тарелок»);
- 1953** - построен и применен в анализе первый газовый хроматограф.

История хроматографического анализа (продолжение)

- 1956** - теория размывания хроматографических пиков (Я. Ван Деемтер, А.Клинкенберг, Голландия);
- 1956** - капиллярная газовая хроматография (М.Голэй, Франция);
- 1960-е годы** - массовый выпуск газовых хроматографов, препаративная хроматография, хромато-масс-спектрометрия;
- 1966-1971** - первые жидкостные хроматографы высокого давления (Ш.Хорват, США, Г.Киркланд, Англия). Развитие метода ВЭЖХ;
- 1975** - ионная хроматография (Х.Смолл, Т.Стивенс и В.Бауман, США);
- 1980-е годы** - флюидная (сверхкритическая) хроматография;
- 1990-е годы** – базы данных и системы компьютерной идентификации для хроматографического анализа.

Процесс разделения



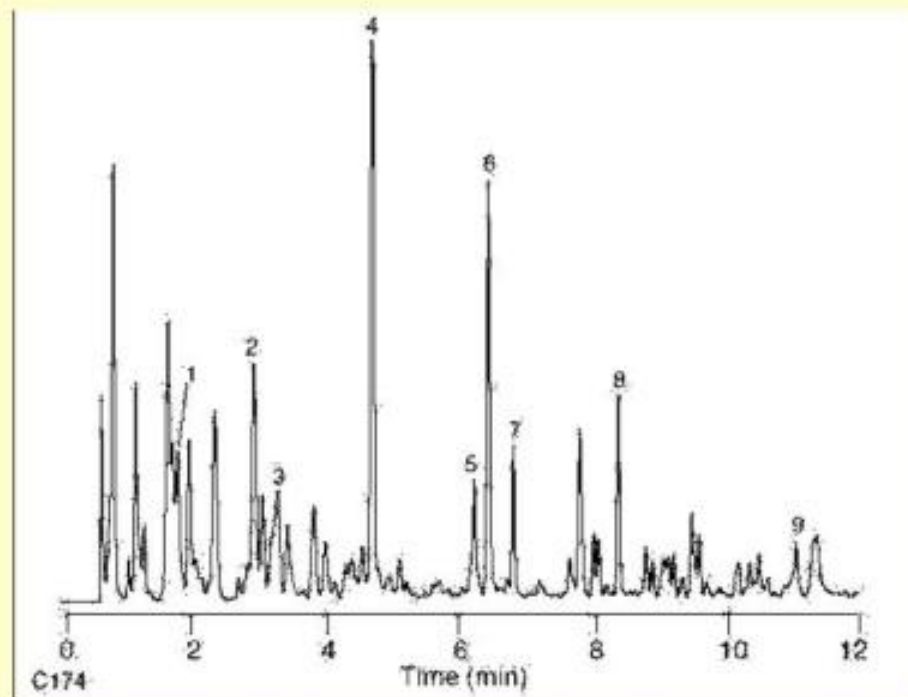
Хроматографическое разделение основано на различии скоростей перемещения разных компонентов пробы через слой сорбента.

Скорости движения компонентов в хроматографии теоретически не должны зависеть ни от концентрации сорбата, ни от состава пробы (природы и концентрации других компонентов).

На практике эти положения иногда не выполняются, особенно при высокой концентрации компонентов и при вводе в колонку большой массы пробы. Это ведет к ошибочным результатам анализа.

Хроматограмма бензина

(метод ГЖХ, режим программирования температуры)



1. 3-метилпентан

2. бензол

3. изооктан

4. толуол

5. этилбензол

6. *m*- и *p*-ксилолы

7. *o*-ксилол

8. 1,2,4-триметилбензол

9. нафталин

Хроматография – это метод разделения и анализа смесей, основанный на многократном перераспределении компонентов смеси между двумя фазами при прохождении подвижной фазы (ПФ) через неподвижную (НФ).

Понятие «хроматография» гораздо шире, чем «хроматографический анализ». Хроматография является не только методом анализа, но и лежит в основе многих природных явлений и промышленных технологий, она позволяет вести глубокую очистку веществ (препаративные методы) и исследовать их свойства (например, измерять характеристики поверхности).

Основные области применения хроматографического анализа

- нефтехимия и химическая промышленность;
- контроль состояния окружающей среды;
- анализ пищевых продуктов и лекарственных препаратов;
- клинический анализ;
- научные исследования.

Основные преимущества хроматографии как аналитического метода

- Высочайшая селективность
- Воспроизводимость результатов
- Многокомпонентность анализа
- Низкие пределы обнаружения (*0.1 мкг/л*)
- Широкий диапазон линейности (*1-1000 мкг/л*)
- Малый расход пробы (*< 1 мл*)
- Экспрессность анализа
- Простота эксплуатации и возможность полной автоматизации

Особенности хроматографического анализа

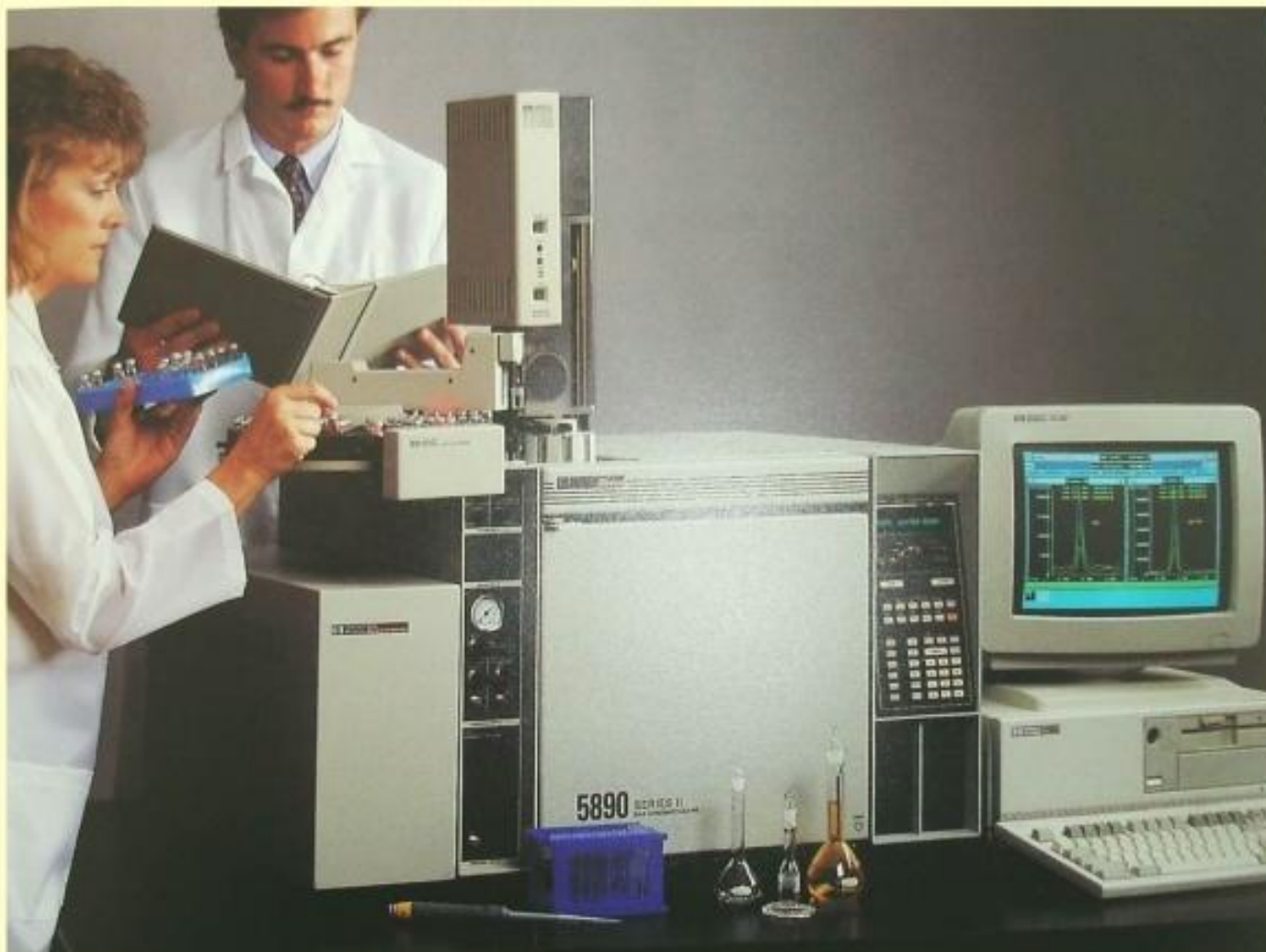
- 1. Гибридный метод** (разделение, идентификация и количественное определение компонентов проводятся одновременно, на одном приборе).
- 2. Универсальность**
- 3. Информативность.**
- 4. Переменная чувствительность**
- 5. Проблематичность концентрирования и непрерывного контроля состава объекта.**
- 6. Незавершенность разработки теоретических основ метода, ведущая к эмпирическому подбору условий разделения смеси.**

Сегодня газовые хроматографы - самые распространенные аналитические приборы.

Число продаж \approx 30 000 приборов / год

Объем мирового рынка $>$ \$ 1 000 000 000 / год

Наиболее известные фирмы: Perkin-Elmer, Hewlett Packard, Agilent, Shimadzu, Carlo Erba, Fisons, “Цвет”, “Кристалл” и др.



В контрольно-аналитической лаборатории.

Газовый хроматограф HP 5890 (фирма Хьюлетт-Паккард)

Классификация хроматографических методов

Признак	Виды
По агрегатному состоянию фаз	Газовая хроматография, жидкостная, флюидная и др.
По механизму межфазного распределения	распределительная, адсорбционная, ионообменная и др.
По способу проведения	колоночная, планарная (ТСХ, БХ)
По способу перемещения сорбата	элюентная, вытеснительная, фронтальная
По целям и задачам	аналитическая, препаративная

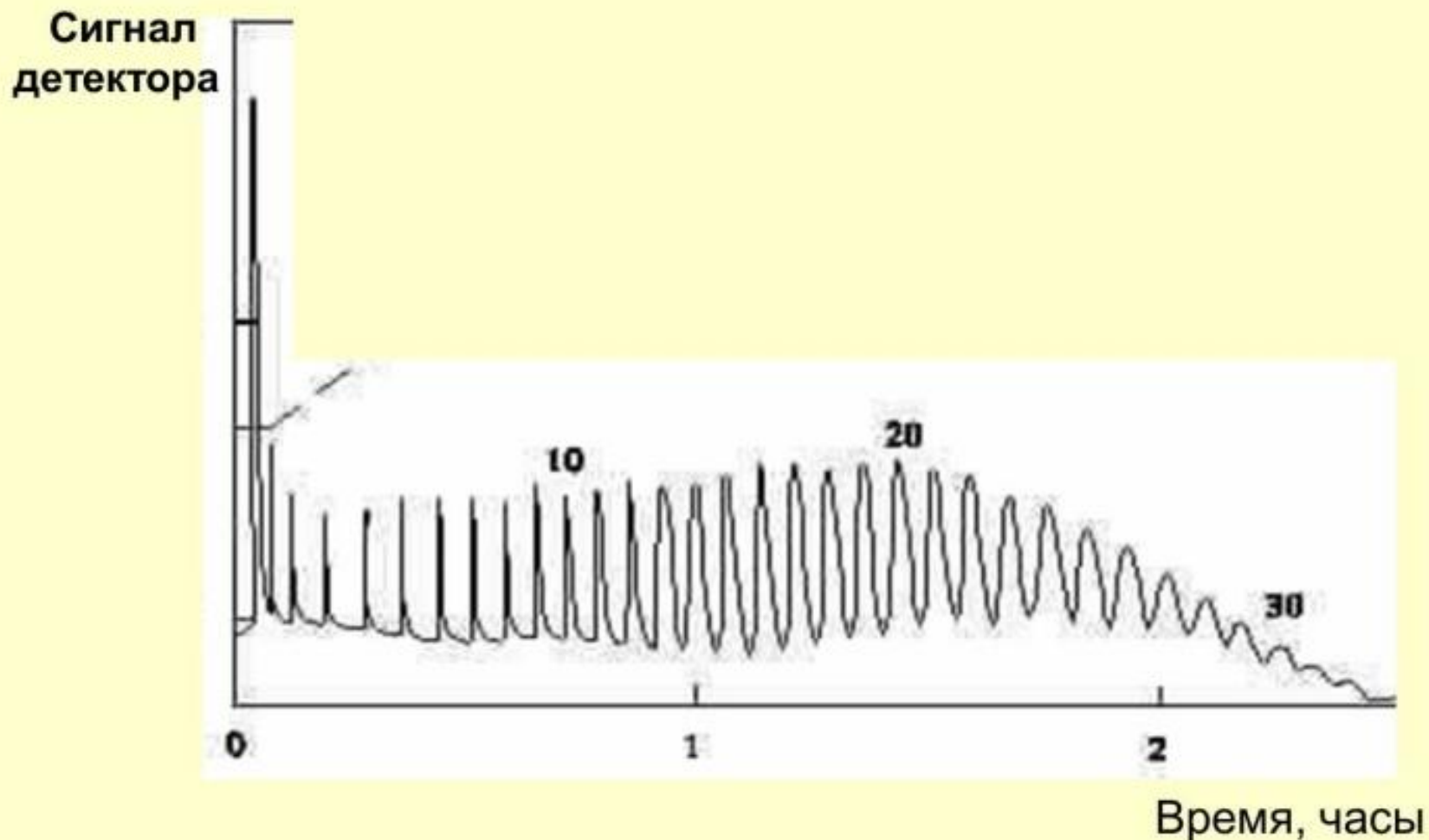
Так, метод Цвета – жидкостная адсорбционная колоночная элюентная препаративная хроматография.

ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

1) Классификация по фазовым состояниям

ПФ	НФ	Общее название	Варианты
Газ	Твердая	Газовая хроматография	Газоадсорбционная (ГАХ)
	Жидкая		Газожидкостная (ГЖХ)
Жидкость	Твердая	Жидкостная хроматография	Жидкостно-адсорбционная
	Жидкая		Жидкость-жидкостная
Флюид	Твердая	Флюидная хроматография	Флюидно-адсорбционная
	Жидкая		Флюидно-жидкостная

Флюидная хроматография: разделение олигомеров полистирола



Подвижная фаза: субкритический пентан

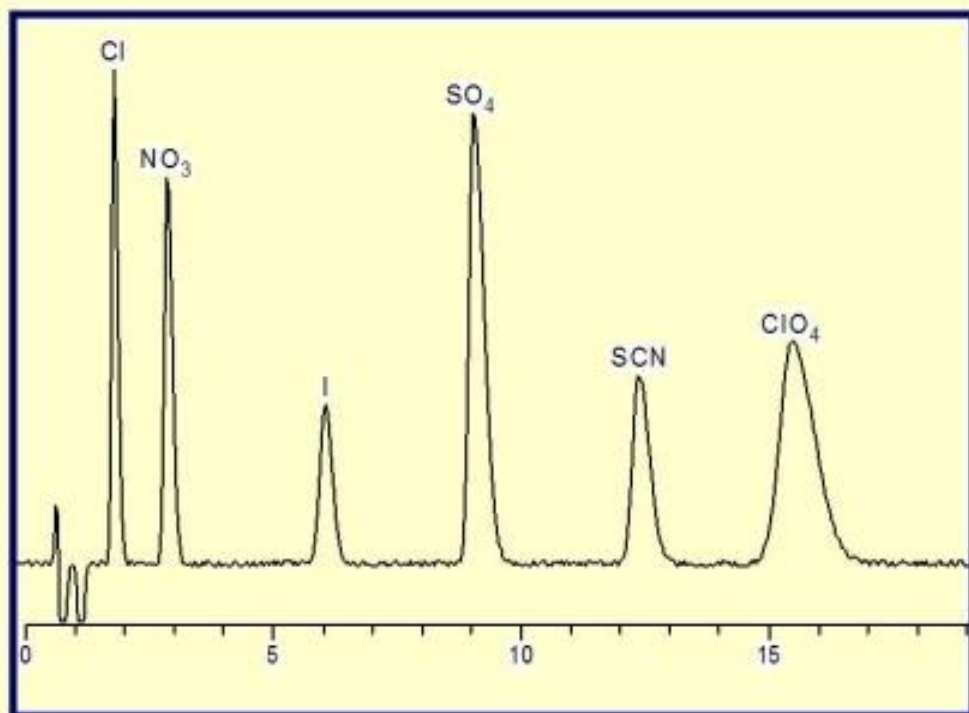
ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

2) Классификация по механизму межфазного распределения сорбата

Механизм	Вариант	Значение
Физическая адсорбция	Адсорбционная	+++
Образование химических связей (водородных и др.)	Хемосорбционная	+
Ионный обмен	Ионообменная, ионная	++
Осаждение и растворение осадка	Осадочная	+
Проникновение в поры (разделение по размеру молекул)	Молекулярно-ситовая (эксклюзионная)	++
Растворение в НЖФ (экстракция)	Распределительная	+++++

Ионная хроматография

- **Весьма эффективный метод определения любых ионов.**
- **Лучший метод определения неорганических анионов.**
- **Чувствительность - 1-10 нг/мл (без дополнительного концентрирования).**



**Анионообменник Силасорб-S
с нанесенным 6,10-ионеном.
Колонка: 50x3 мм.**

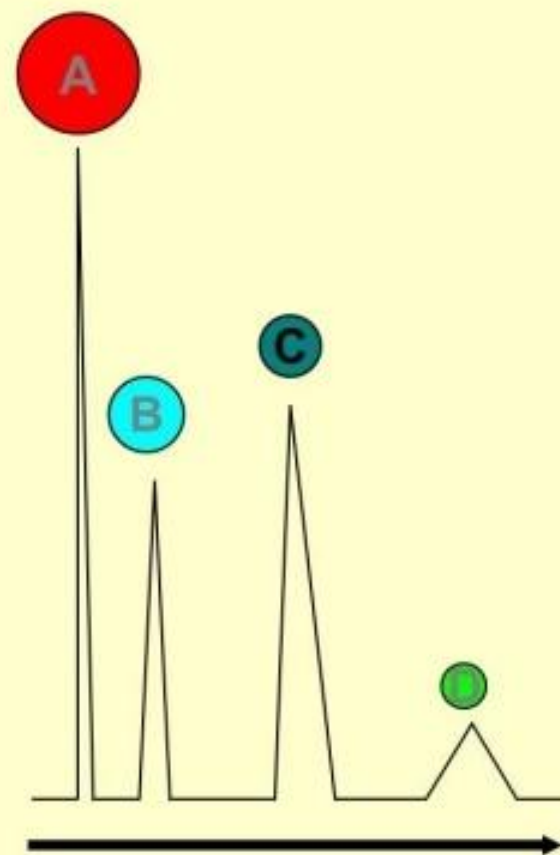
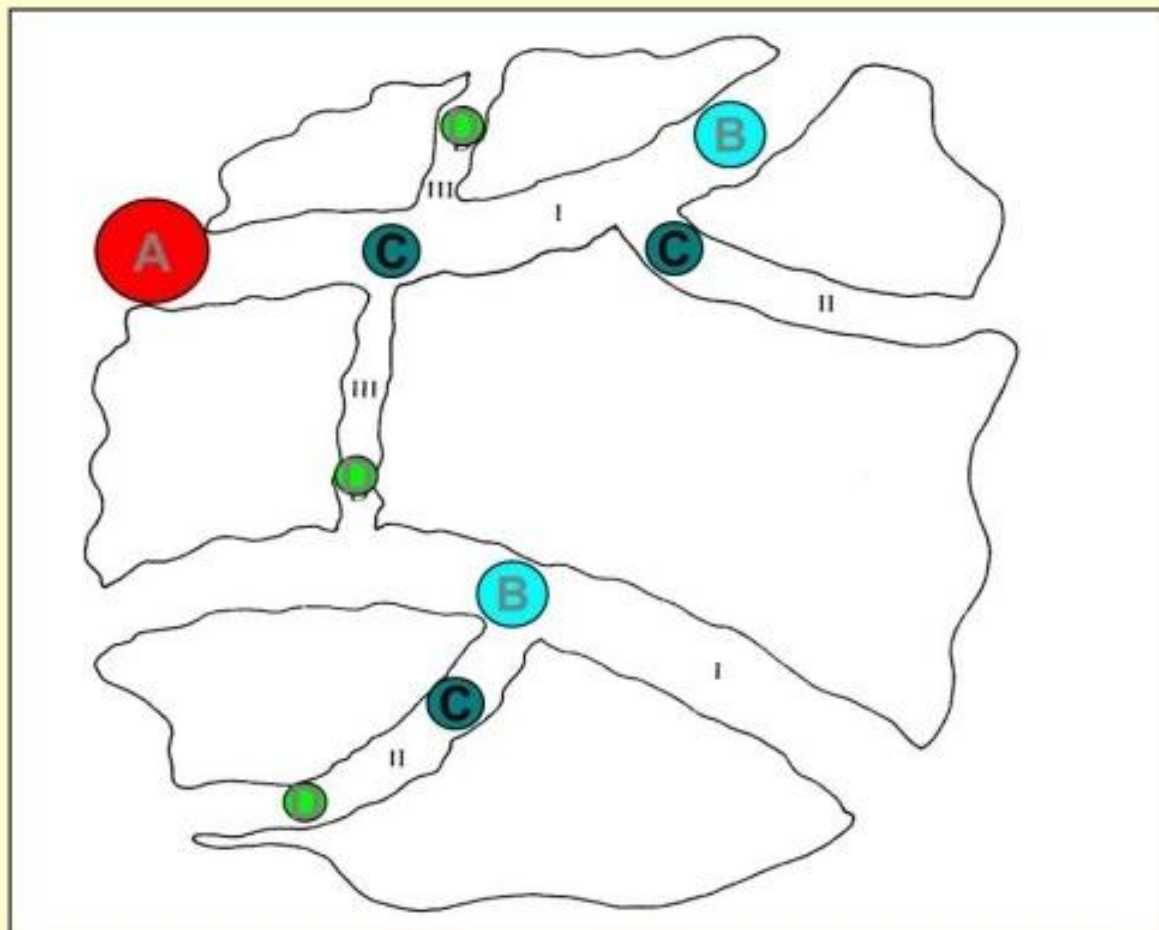
**Элюент: 0.3 мМ гидрофталат
калия. Расход 1.0 мл/мин.**

УФ-детектор ($\lambda=254$ нм).

Схема ионного хроматографа



Механизм эксклюзионной хроматографии



Разделение смеси полипептидов разного размера
на колонке с молекулярными ситами

ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

3) Классификация по способу проведения хроматографического процесса

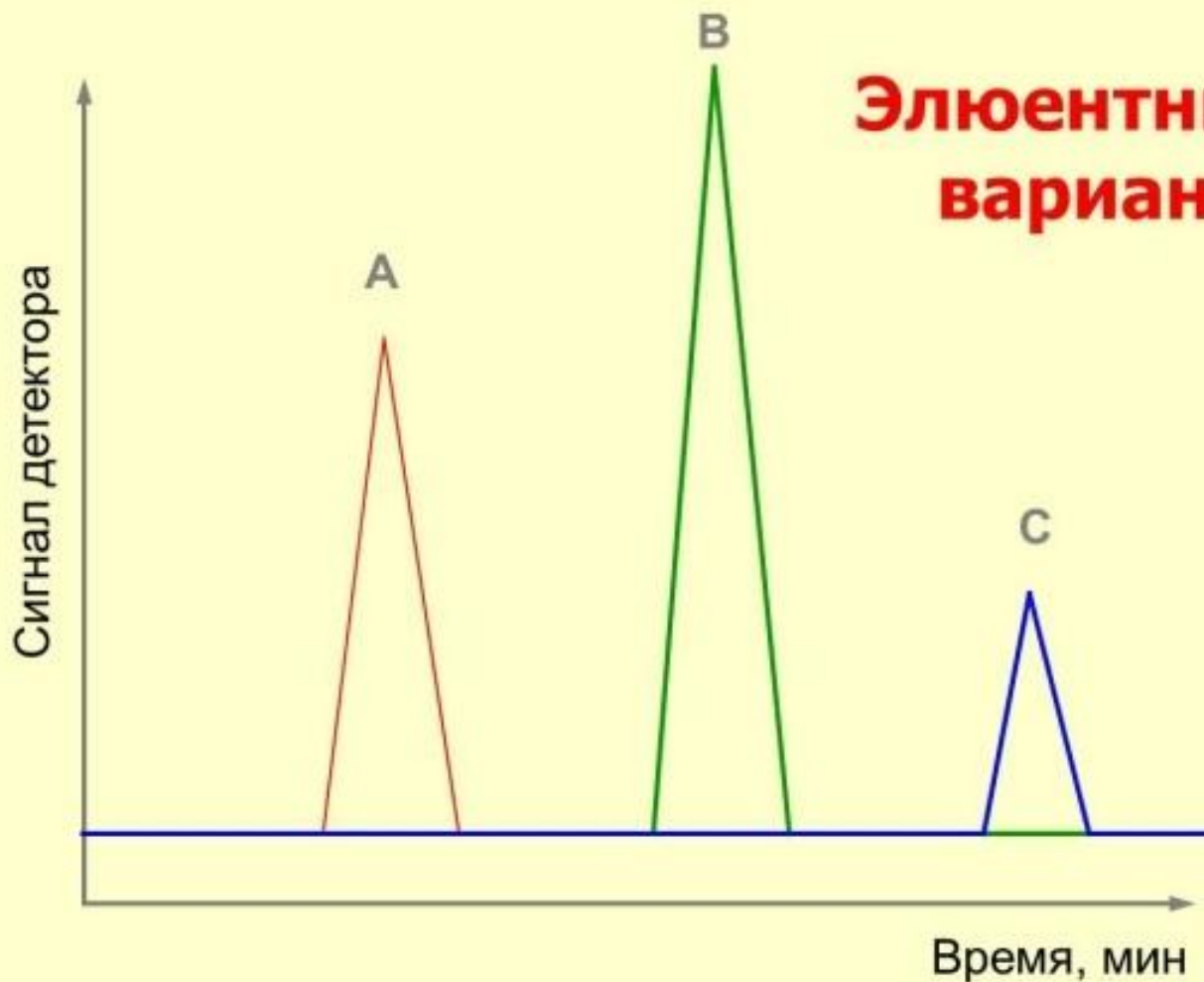
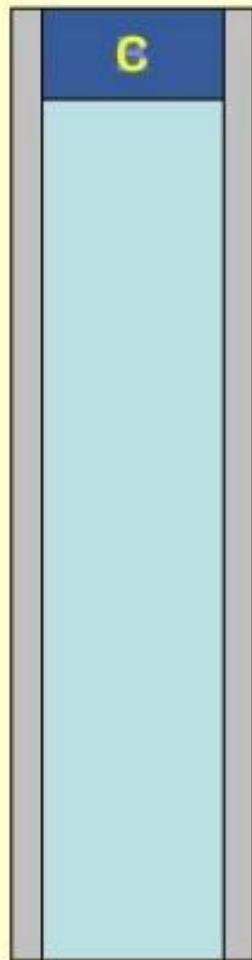
Характер процесса	Схема	Общее название	Вариант
В цилиндрическом слое сорбента		Колоночная	Хроматография на насадочных колонках
В пленке на внутренней стенке капилляра			Капиллярная (в т.ч. на поликапиллярных колонках)
В плоском слое сорбента		Планарная	Бумажная (БХ) и тонкослойная (ТСХ)

ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

4) Классификация по способу перемещения сорбата

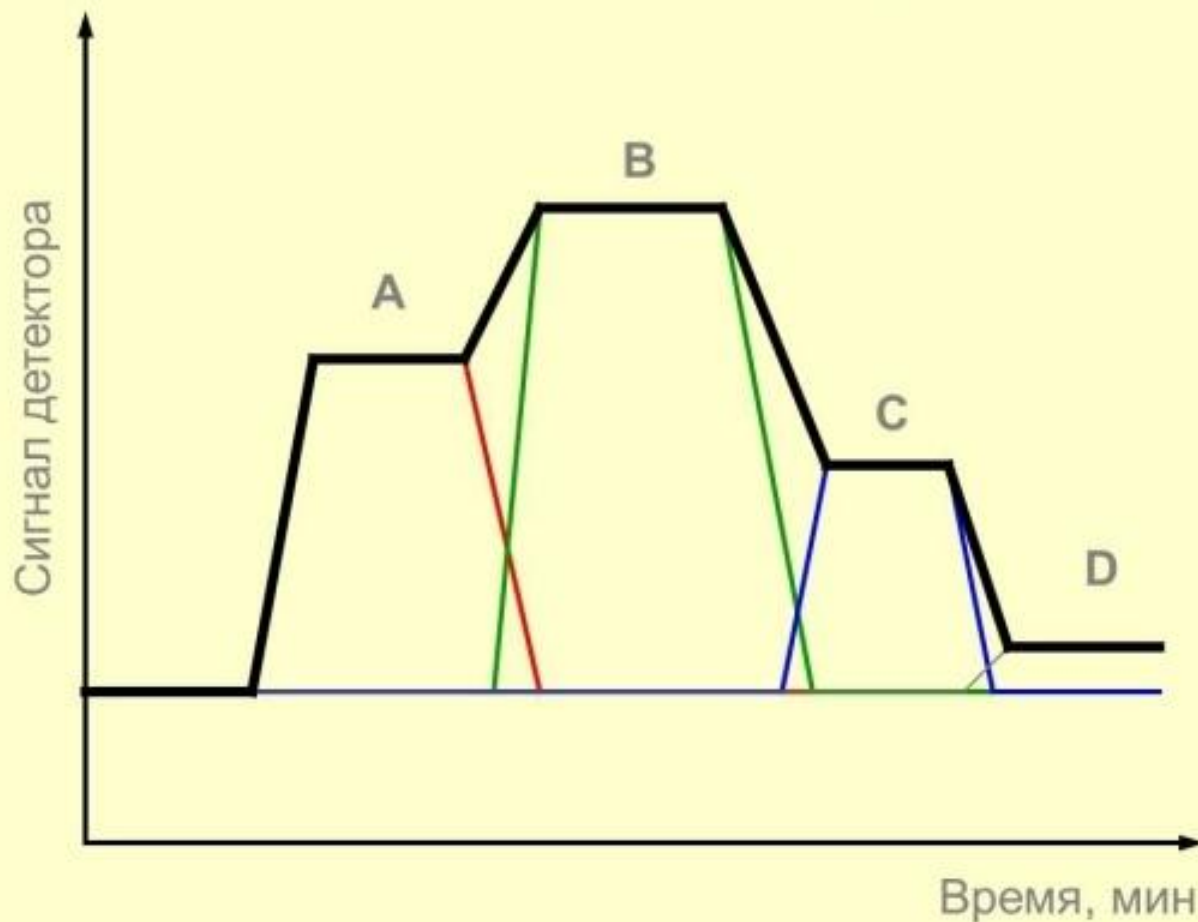
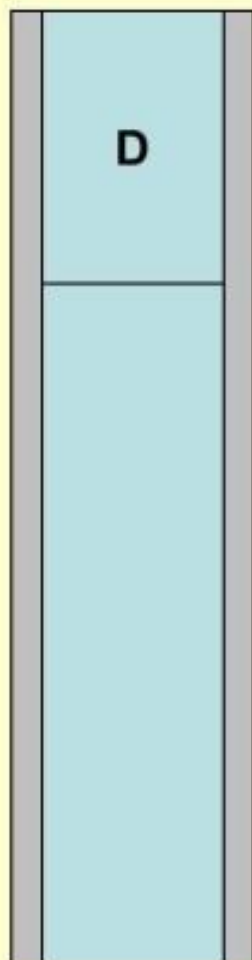
Элюентный вариант

Элюент ↓



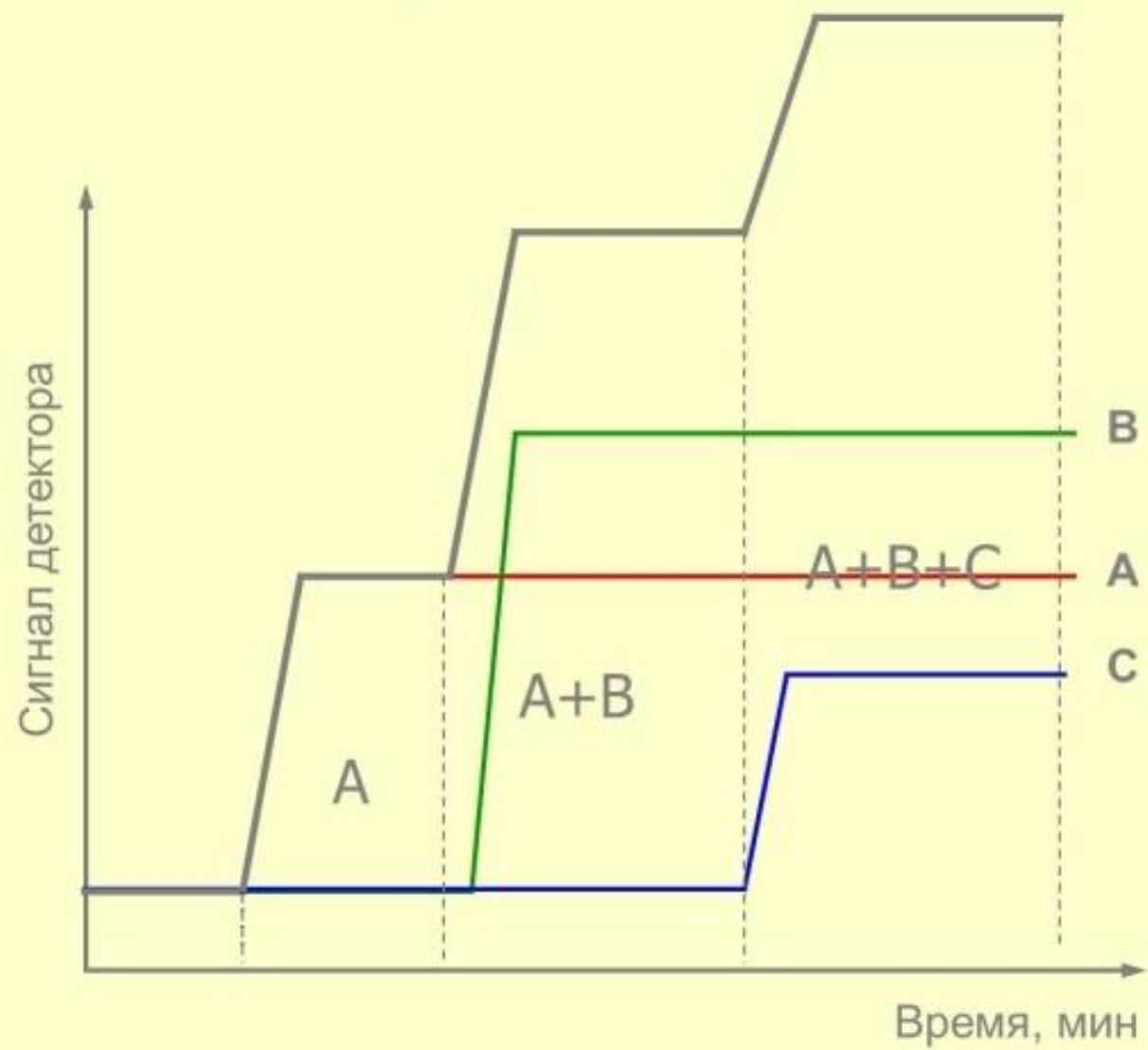
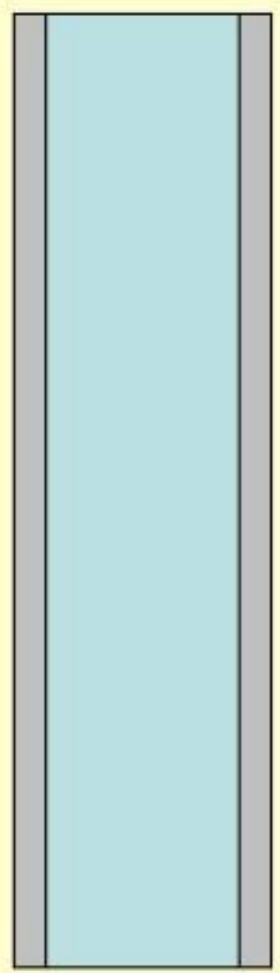
↓
Вещество D
(реагент)

Вытеснительный вариант



Раствор
пробы

Фронтальный вариант



ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

5) Классификация по целям и задачам

Аналитическая

Разделение, обнаружение и
определение веществ

*Малый объем пробы,
Элюентный вариант*

Препаративная

Выделение веществ
(больших количеств)

*Большой объем пробы,
Вытеснительный или
фронтальный варианты*

Аналитические и препаративные колонки

5-25 см



Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия (МС) является методом анализа вещества, основанным на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов. В экологической аналитической химии МС самостоятельного значения не имеет, а ее применяют чрезвычайно эффективно лишь в комбинации с газовой хроматографией или ВЭЖХ для надежной идентификации компонентов сложной смеси загрязнений в различных природных объектах.

Для получения масс-спектра соединения его молекулы в газообразном состоянии подвергают диссоциативной ионизации, после которой производят разделение и анализ полученных ионов по их массам. Масс-спектры обрабатываются на компьютере, имеющем библиотеку масс-спектров органических и неорганических соединений до 60 тыс. наименований. Компьютер проводит сравнение масс-спектра неизвестного соединения с масс-спектрами эталонных веществ и находит наиболее подходящий вариант масс-спектра, совпадающий с искомым. Этот процесс является качественным анализом, в нем заключается основная ценность метода масс-спектрометрии.

Основные области применения метода масс-спектрометрии следующие:

- ✚ элементный анализ неорганических веществ, позволяющий проводить локальный и послойный элементный анализ пробы, получать сведения о структуре и фазовом состоянии твердых тел;
- экспресс анализ газовых смесей, изучение ионного и молекулярного состава атмосферы Земли с помощью масс-спектрометров, установленных на ракетах и искусственных спутниках;
- молекулярный анализ органических веществ (нефтепродукты, полимеры, металлорганические соединения и др.)

В настоящее время применяют различные модели масс-спектрометров. Одной из последних моделей является ИСП-масс-спектрометр, предназначенный для определения металлов (уран, свинец, бериллий, индий, кобальт, родий, магний и др.), оксидов металлов и изотопного состава элементов. Например, предел обнаружения для урана с использованием данного прибора составляет 0,5 нг·л⁻¹.

Особенно эффективной для экологических анализов является мультианалитическая система, включающая несколько аналитических приборов (фирма Хьюллет-Паккард), управляемых компьютером. Такая система позволяет осуществлять мониторинг за содержанием тяжелых металлов в воде. В питьевой воде можно одновременно определять 21 металл, постоянно загрязняющий воду (B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb) и 6 элементов, которые попадают в питьевую воду периодически (Li, Si, Y, Co, Sr, Sn). Нижний предел обнаружения некоторых токсичных металлов с помощью такого аналитического комплекса лежит на уровне нг·л⁻¹.

Мобильные хромато-масс-спектрометры MM-1 и EM 640 фирмы "Брукер" являются одними из наиболее чувствительных и надежных приборов для определения следовых количеств токсичных веществ и для экологического контроля состояния окружающей среды.

При работе в режиме селективного мониторинга ионов приборы могут осуществлять идентификацию и количественное определение одновременно 60 заданных веществ из библиотечного списка. Измеренные концентрации веществ автоматически записываются и сравниваются с ПДК. В случае превышения нормы подается сигнал тревоги.

Одним из примеров успешного применения такого мобильного масс-спектрометра является экспресс-анализ воздуха на территории предприятия, производящего полистирол и полиуретан, где произошел пожар. Привезенный на место происшествия хромато-масс-спектрометр MM-1 позволил за 30 мин зарегистрировать хроматограмму дыма (рис. 45) и по встроенной библиотеке масс-спектров определить попавшие в воздух компоненты.

Главным применением масс-спектрометрии в экологической аналитической химии является его использование как детектора в газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Активационный анализ (радиоактивационный анализ) основан на облучении исследуемых веществ ионизирующим излучением и последующем анализе образующихся радионуклидов на спектрометрах ионизирующих излучений.

Наиболее распространен нейтронно-активационный анализ (НАА), при котором исследуемое вещество облучают тепловыми нейтронами с энергией 0,025 эВ, способными активировать почти все химические элементы. Нижний предел обнаружения составляет 10^{-6} - 10^{-14} г, а для 50 элементов – менее нанограмма.

НАА достаточно широко используется для определения элементов в различных средах, в том числе и в объектах окружающей среды. С помощью этого метода определяют металлы в выбросах промышленных предприятий, дымовых факелах и городском воздухе.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является методом анализа и исследования вещества, в основе которого лежит резонансное поглощение электромагнитных волн веществом в постоянном магнитном поле, обусловленное ядерным магнетизмом.

В экологической аналитической химии метод ЯМР применяется для установления тонкой структуры молекул, позволяет оказать серьезную помощь при идентификации компонентов сложных смесей различных химических соединений, разделенных хроматографическими методами, а также используется в качестве дополнительного средства идентификации компонентов смесей загрязняющих веществ неизвестного состава после их анализа комбинированными методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии или газовой хроматографии и ИК-Фурье.
