КЛАССИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК

Редакционный совет серии:

Председатель совета
ректор Московского университета
В.А. Садовничий

Члены совета:

Виханский О.С., Голиченков А.К., Гусев М.В.,
Добреньков В.И., Донцов А.И., Засурский Я.Н.,
Зинченко Ю.П. (ответственный секретарь),
Камзолов А.И. (ответственный секретарь),
Карпов С.П., Касимов Н.С., Колесов В.П.,
Лободанов А.П., Лунин В.В., Лупанов О.Б.,
Мейер М.С., Миронов В.В. (заместитель председателя),
Михалев А.В., Моисеев Е.И., Пушаровский Д.Ю.,
Раевская О.В., Ремнева М.Л., Розов Н.Х.,
Салецкий А.М. (заместитель председателя),
Сурин А.В., Тер-Минасова С.Г.,
Ткачук В.А., Третьяков Ю.Д., Трухин В.И.,
Трофимов В.Т. (заместитель председателя), Шоба С.А.



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В двух книгах

Под редакцией академика Ю.А. Золотова

2

Методы химического анализа

Издание третье, переработанное и дополненное

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
химического направления
и химических специальностей
высших учебных заведений





Москва
«Высшая школа»
2004

УДК 543
ББК 24.4
О 75

Авторы: Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш, Е.Н. Дорохова, И.Ф. Долманова, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, Е.К. Иванова, Е.И. Моросанова, И.В. Плетнев, Г.В. Прохорова, В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова

Рецензенты: кафедра аналитической химии Казанского государственного университета (зав. кафедрой проф. Г. К. Будников) и проф. Р. К. Чернова (Саратовский государственный университет)

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. **Методы химического анализа:** Учеб. для вузов/Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 2004. — 503 с: ил. — (Серия «Классический университетский учебник»).

О 75

ISBN 5-06-004734-2

Во второй книге изложены теоретические вопросы и освещеиы вопросы практического применения методов аиализа, осиованных иа взаимодействии вещества с электромагиитным излучеиием и электрохимических свойствах растворов, а также ряда других методов — масс-спектрометрии, ядерио-физических, термических, биологических и биохимических, гравиметрии, титриметрии. Приводится описание принципиальиых схем аиалитических приборов. Освещаются приемы получения и обработки аиалитического сигнала. Даются сведеиия о математизации и автоматизации химического анализа. В отдельной главе рассмотреиы подходы к анализу наиболее важных объектов. Разбираются типовые задачи и их решеиия. В конце глав приведеиы вопросы.

Второе издание 2002 г.

Для студентов университетов, химико-технологических, педагогических и медицинских вузов.

ISBN 5-06-004734-2 (кн. 2)
ISBN 5-06-004735-0

© ФГУП Издательство «Высшая школа», 2004
© МГУ им. М.В. Ломоносова, художествеиное оформление, 2004

Оригинал-макет является собствеииостью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведеиие) любым способом без согласия издательства запрещается.

Уважаемый читатель!

Вы открыли одну из замечательных книг, изданных в серии «Классический университетский учебник», посвященной 250-летию Московского университета. Серия включает свыше 150 учебников и учебных пособий, рекомендованных к изданию Учеными советами факультетов, редакционным советом серии и издаваемых к юбилею по решению Ученого совета МГУ.

Московский университет всегда славился своими профессорами и преподавателями, воспитавшими не одно поколение студентов, впоследствии внесших заметный вклад в развитие нашей страны, составивших гордость отечественной и мировой науки, культуры и образования.

Высокий уровень образования, которое дает Московский университет, в первую очередь обеспечивается высоким уровнем написанных выдающимися учеными и педагогами учебников и учебных пособий, в которых сочетаются как глубина, так и доступность излагаемого материала. В этих книгах аккумулируется бесценный опыт методики и методологии преподавания, который становится достоянием не только Московского университета, но и других университетов России и всего мира.

Издание серии «Классический университетский учебник» наглядно демонстрирует тот вклад, который вносит Московский университет в классическое университетское образование в нашей стране и, несомненно, служит его развитию.

Решение этой благородной задачи было бы невозможным без активной помощи со стороны издательств, принявших участие в издании книг серии «Классический университетский учебник». Мы расцениваем это как поддержку ими позиции, которую занимает Московский университет в вопросах науки и образования. Это служит также свидетельством того, что 250-летний юбилей Московского университета - выдающееся событие в жизни всей нашей страны, мирового образовательного сообщества.

Ректор Московского университета
академик РАН, профессор *В. А. Садовничий*

Предисловие к третьему изданию

Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнообразные по назначению, природе, метрологическим характеристикам, в различной степени связанные с необходимостью использования приборов и реактивов, не говоря уже о стоимости, доступности, простоте обращения с требуемым инструментарием. Совокупность аналитических методов в идеале следует рассматривать как систему, составные части которой соотносятся между собой, например, по признаку родства заложенных в их основу явлений и процессов, по дополняемости и взаимозаменяемости или иначе. В связи с этим существенное значение имеет классификация методов аналитической химии.

В этой книге рассмотрено большое число методов, точнее — их групп. Выбраны, с одной стороны, методы наиболее распространенные и важные, с другой — такие, изучение которых позволит углубить подготовку читателя как химика и одновременно привить ему практические навыки анализа. Набор освещаемых здесь методов демонстрирует роль и место химических и физических, классических и новейших методов. Так, немало места уделено титриметрии, электрохимическим и спектроскопическим методам; наряду с ними кратко описаны масс-спектрометрия или радиочастотные методы.

Однако помимо методов в книге освещены и другие аспекты современной аналитической химии. Отдельные главы посвящены анализу важнейших объектов, автоматизации и математизации химического анализа.

При подготовке третьего издания книга была существенно переработана. Главы 11 и 17 практически написаны заново, значительно обновлена глава 9. В ряде разделов текст сокращен, исправлены неточности, изменено расположение материала. Обновлен список литературы.

Книга подготовлена сотрудниками кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Глава 9 написана Е.Н. Дороховой, В.И. Фадеевой и Т.Н. Шеховцовой, раздел 9.2.5 — В.И. Фадеевой и В.М. Ивановым, раздел 9.3 — И Ф. Долмановой, раздел 9.4 — И.Ф. Долмановой и Т.Н. Шеховцовой. Автор главы 10 — Г.В. Прохорова. Обширная глава 11 подготовлена А.В. Гармашом и Ю.А. Барбалатом, разделы 11.3.5 и 11.3.6 — Н.В. Аловым, раздел 11.5 — Е.К. Ивановой; главы 12 и 13 — Е.К. Ивановой, раздел 13.4 — Ю. А. Золотовым; глава 14 — В.И. Фадеевой. Авторами главы 15 являются И.Ф. Долманова и Т.Н. Шеховцова, главу 16 написали И.В. Плетнев и Е.И. Моросанова. Наконец, последняя, 17 глава подготовлена В.И. Фадеевой и Ю.А. Золотовым.

Как и первая часть учебника, эта книга имеет своим основным адресатом студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов.

Мы благодарны также нашим коллегам и сотрудникам, которые рассмотрели отдельные главы и внесли полезные предложения.

Авторы

Глава 9. Химические методы

В основе химических методов обнаружения и определения лежат химические реакции трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования. Иногда они сопровождаются изменением агрегатного состояния компонентов. Наибольшее значение среди химических методов имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода в большинстве случаев являются полнота протекания и большая скорость.

Классические методы уступают место инструментальным. Однако они отличаются высокой точностью: относительная погрешность определения редко превышает 0,1—0,2%, тогда как погрешность многих инструментальных методов — 2—5%. Основная область применения гравиметрии и титриметрии — прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

К химическим методам можно отнести также кинетические и биохимические методы, основанные на проведении соответствующих химических реакций (чаще всего окислительно-восстановительных) и биохимических процессов, протекающих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и др.). Аналитическим сигналом при этом служит скорость реакции, измеряемая каким-либо инструментальным методом.

9.1. Гравиметрические методы

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Чаще всего такое выделение проводят осаждением. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (методы отгонки). В ряде случаев гравиметрия — лучший способ решения аналитической задачи, например при анализе образцов с содержанием определяемого компонента более 0,1%, особенно если требуется проанализировать ограниченное число проб. Погрешность определения не превышает 0,1—0,2%. Гравиметрия — это абсолютный (безэталонный) метод.

Недостатками гравиметрических методов являются длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность — реагенты-осадители за небольшим исключением редко бывают специфичными. Вследствие этого часто необходимо предварительное разделение компонентов пробы.

9.1.1. Сущность метода

Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Гравиметрическое определение обычно состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют *осаждаемой формой*).

2. Фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.

3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.

4. Высушивание при относительно низкой температуре для удаления воды или прокаливание при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму (*гравиметрическую форму*).

5. Взвешивание полученного осадка.

Большинство аналитических методов использует зависимость между измеряемым физическим свойством y и количеством определяемого вещества (или его концентрацией), которая в идеальном случае (отнюдь не всегда) линейна:

$$c = ky,$$

где k — константа. Обычно значение k находят эмпирически, измеряя сигнал y от одного или более образцов с известной концентрацией. Из этого правила есть два исключения: гравиметрический и кулонометрический методы анализа. В гравиметрии k — это гравиметрический фактор F, который можно рассчитать непосредственно из общеизвестных констант. В общем случае:

$$F = \frac{a}{b}\frac{\text{молекулярная масса определяемого вещества}}{\text{молекулярная масса гравиметрической формы}},$$

где a и b — числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе (табл. 9.1).

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

Требования к осаждаемой форме. 1. В осадок должна выделяться только осаждаемая форма. Селективность осаждения достигается не толь-

ко выбором селективного осадителя, но и регулированием pH раствора и применением веществ, маскирующих посторонние примеси.

2. Осадок должен быть практически нерастворимым. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно: его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} М. При этом остаточное количество осаждаемого вещества находится за пределами точности взвешивания на аналитических весах 0,0002 г.

3. Осадок должен быть чистым, т.е. не должен содержать посторонние примеси. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как захватывают меньше примесей.

Таблица 9.1. **Гравиметрические факторы**

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F
Cl	AgCl	$M_{Cl}/M_{AgCl} = 0,2474$
Ba	$BaSO_4$	$M_{Ba}/M_{BaSO_4} = 0,5884$
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$M_{SO_4^{2-}}/M_{BaSO_4} = 0,4116$
S	$BaSO_4$	$M_S/M_{BaSO_4} = 0,1374$
Fe	Fe_2O_3	$2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3} = 0,6994$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2M_{Fe_3O_4}/3M_{Fe_2O_3} = 0,9666$
Mg	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{Mg}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,2184$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,3622$
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$M_{P_2O_5}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,6378$
Ni	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ (диметилглиоксимат никеля, $Ni(Dm)_2$)	$M_{Ni}/M_{Ni(Dm)_2} = 0,2032$

Требования к гравиметрической форме. 1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

2. Она должна быть устойчива: не должна окисляться кислородом воздуха, поглощать из воздуха влагу или CO_2.

3. Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Для выполнения этих требований необходимо соблюдать условия, которые легко сформулировать, если разобраться в механизме образования осадка.

9.1.2. Образоваиие осадка

При добавлении реагента-осадителя к раствору осаждаемого вещества образование твердой фазы не наблюдается более или менее длительный период. Даже если достигнуто произведение растворимости, т. е. содержание осаждаемого вещества равно растворимости или превышает ее, система остается гомогенной. Раствор, концентрация вещества в котором выше его растворимости, является *пересыщенным.* Такой раствор метастабилен, хотя и может существовать в отсутствие центров кристаллизации (которыми могут быть, например, пылинки) долгое время. Он играет роль переходного состояния. Для пересыщенного раствора существует некоторая предельная концентрация, называемая *сверхрастворимостью,* выше которой система становится неустойчивой, появляются мельчайшие твердые частицы — *зародыши,* и система из гомогенной переходит в гетерогенную.

Растворимость и сверхрастворимость зависят от температуры и природы вещества (рис. 9.1). В области ниже кривой *1* раствор ненасыщен, область между кривыми *1* и *2* является метастабильной, в области над кривой *2* получаются зародыши, которые растут по мере добавления к раствору осадителя. Если добавлять к раствору осаждаемого иона осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимости, то осадка сначала не будет, затем при достижении сверхрастворимости (точка *b* на кривой *2*) образуются первые зародыши. Если далее добавить осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимости (до концентрации *x*), иовые зародыши не образуются, и осадитель тратится на рост уже имеющихся частиц. В этом случае следует ожидать образования крупнокристаллического осадка. В противном случае, если сверхрастворимость будет превышена сразу или же будет постоянно превышаться при добавлении осадителя (до *y*), то будут появляться все новые зародыши, в результате осадок будет мелкодисперсным.

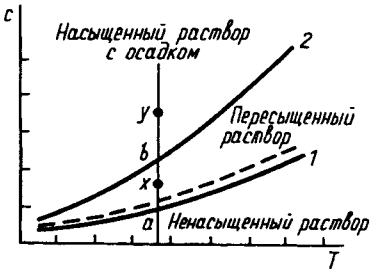


Рис. 9.1. Зависимость растворимости (кривая *1*) и сверхрастворимости (кривая *2*) от температуры (такие кривые характерны для кристаллических осадков типа $BaSO_4$). Пунктиром показана кривая сверхрастворимости скрытокристаллического (или аморфиого) осадка типа AgCl

Например, несмотря на близкую растворимость осадков $BaSO_4$ ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$) и AgCl ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$), сверхрастворимость $BaSO_4$ превы-

шает растворимость в 30 раз, а AgCl менее чем в 2 раза. Превысить сверхрастворимость AgCl легче, чем $BaSO_4$, в результате осадок сульфата бария — кристаллический, AgCl — аморфный, состоящий из множества мелких частиц. Ясно, что сверхрастворимость малорастворимых осадков легко превысить, даже если она значительно отличается от растворимости и осадитель добавляют маленькими порциями.

Таким образом, дисперсность осадка определяется двумя процессами — *образованием зародышей* и *ростом частиц*. Скорость обоих процессов зависит от пересыщения.

Обозначим концентрацию растворенного вещества в какой-либо момент времени Q, растворимость в состоянии равновесия s. Тогда пересыщение равно $BaSO_4$). Удобнее оперировать относительным пересыщением $(Q-s)/s$. Скорость образования зародышей v_1 и скорость их роста v_2 зависят от относительного пересыщения следующим образом:

$$v_1 = k_1\left(\frac{Q-s}{s}\right)^n,$$

$$v_2 = k_2\frac{Q-s}{s},$$

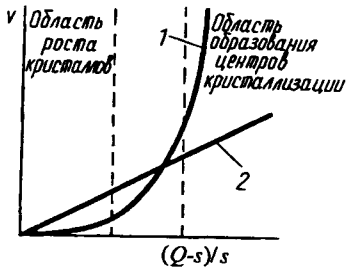


Рис. 9.2. Влияние относительного пересыщения на скорость образования новых центров кристаллизации (кривая *1*) и скорость роста кристаллов (кривая *2*)

где k_1 и k_2 — константы (обычно $k_2 > k_1$), n близко к 4. Очевидно, что при низком относительном пересыщении доминирует рост частиц, а при высоком — образование новых центров кристаллизации (рис. 9.2).

Образование зародышей может быть спонтанным (гомогенная нуклеация) и индуцированным (гетерогенная нуклеация). При гомогенной нуклеации зародыш появляется в результате скопления около одного центра группы ионов или ионных пар (под действием химических сил). При гетерогенной нуклеации ионы собираются вокруг посторонней твердой частицы (затравки, например, пылинки); при этом ионы (или ионные пары) диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней. На практике имеет место гетерогенная нуклеация, поскольку в растворе всегда достаточно посторонних твердых частиц. К сожалению, основные теоретические положения относятся к спонтанной нуклеации.

Рассмотрим образование зародышей с термодинамической и кинетической точек зрения. Зародыш — очень маленькая частица, поэтому большинство образующих его ионов находится на внешней части — гранях, ребрах, углах. Такие ионы обладают повышенной свободной энергией, так как силы, действующие со стороны свободных ионов, больше, чем со стороны растворителя. Зародыш с максимальным поверхностным натяжением называется *критическим*. Он играет роль активированного комплекса в химической реакции. Все зародыши, не достигшие критического размера, распадаются, а достигшие его — растут. Процесс образования зародышей проходит индукционный период, продолжительность которого зависит от концентрации и природы ионов:

$$t = kc^n,$$

где $n = 2{,}5—9$.

Нет однозначного указания на размеры критического зародыша. Если руководствоваться термодинамическим подходом (исходя из значений поверхностного натяжения), он должен содержать около ста ионов. Если же исходить из прямой зависимости индукционного периода от скорости образования зародышей, то критический зародыш должен быть очень небольшим (от 2 до 9 ионов), например $(CaF_2)_3$, $(BaSO_4)_4$. И тот и другой подходы основаны на допущениях, вряд ли приемлемых для окончательных решений.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к их поверхности и кристаллизацию. Какая из этих стадий будет лимитирующей, зависит от скорости осаждения и концентрации реагирующих ионов. При медленном осаждении скоростьлимитирующей стадией является кристаллизация, частица при этом окружена однородным слоем осаждающихся ионов и в результате получаются кристаллы более или менее правильной формы. При высоких концентрациях ионов скоростьлимитирующей стадией может стать диффузия. Тогда подвод вещества к углам и ребрам будет больше, чем к граням. В результате получаются нити, усы, дендриты, кристаллы неправильной формы с большой поверхностью.

К искажению правильной формы приводят также дефекты в кристаллах (трещины, винтовая дислокация и др.). На практике кристаллы всегда несовершенны.

9.1.3. Коллоидное состояние

В процессе роста размер частиц изменяется. Частицы диаметром $10^{-7}-10^{-4}$ см образуют коллоидную систему; таким образом, процесс образования осадка обязательно включает стадию коллоидообразования. Коллоидные системы бывают лиофобными и лиофильными.

Лиофобные системы имеют малое сродство к растворителю и разрушаются под действием электролитов. Раствор лиофобного коллоида на-

зывают золем. Обычно это дисперсные системы неорганических веществ (золи серы, золота, сульфидов металлов). Осадки, получающиеся из золей, содержат мало растворителя.

Лиофильные системы, напротив, обладают высоким сродством к растворителю и мало чувствительны к электролитам, а осадки сильно сольватированы. Такие системы обычно образуют органические вещества (белки, крахмал, желатин).

Свойства коллоидных систем определяются процессами, происходящими на поверхности частиц: их размеры столь малы, а удельная поверхность (отношение общей поверхности к массе осадка) столь велика, что именно эти процессы, которыми можно пренебречь в крупнодисперсных системах, здесь выступают на первый план. Ионы на поверхности обладают повышенной свободной энергией, что приводит к адсорбции ионов из раствора и образованию электрически заряженных частиц. Одноименно заряженные частицы отталкиваются. Это и является одной из причин устойчивости коллоидного состояния. Например, в кубическом кристалле AgCl каждый ион серебра внутри кристалла окружен шестью хлорид-ионами, на поверхности же кристалла (особенно на гранях и в углах) ионы имеют частичный остаточный нескомпенсированный заряд. Поэтому, хотя в целом поверхность незаряжена, на ней локализованы положительные и отрицательные заряды.

Знак и величина заряда поверхности частицы сложным образом зависят от ряда факторов. Руководствуясь полуэмпирическими правилами (подробно см. разд. 9.1.5), можно предсказать, какие ионы будут адсорбироваться предпочтительнее. *Основное правило — ионы, входящие в состав осадка, адсорбируются сильнее, чем посторонние ионы, а из двух собственных ионов адсорбируется тот, концентрация которого больше.* Например, при осаждении AgCl добавлением NaCl к раствору $AgNO_3$ осадок сначала будет адсорбировать ионы серебра (частицы приобретают положительный заряд), а затем при избытке NaCl — хлорид-ионы (частицы приобретают отрицательный заряд). Очевидно, что осаждение проходит через *изоэлектрическую точку,* в которой суммарный заряд частицы равен нулю. Эта точка, как правило, не совпадает с точкой, где реагенты добавлены в стехиометрических количествах: действительно, собственные ионы адсорбируются с разной силой. Например, AgCl сильнее адсорбирует хлорид-ионы, и изоэлектрическая точка AgCl лежит при $pAg^+ = 4{,}0$ и $pCl^- = 5{,}7$.

Ионы, связанные непосредственно с поверхностью, образуют *первичный адсорбционный слой,* их называют *потенциалопределяющими ионами.* Поверхность имеет некоторый потенциал φ_0 (не поддающаяся измерению величина). Под действием электростатических сил к первичному адсорбированному слою притягивается эквивалентное количество противоионов.

Противоионы не могут приблизиться к поверхности ближе, чем на определенное предельное расстояние δ, которое зависит от радиуса ионов. За предельным расстоянием плотный слой противоионов, соприкасающийся с поверхностью, переходит в *диффузный слой.* На расстоянии δ от поверхности φ_0 уменьшается до φ_δ, а за пределами этого расстояния в диффузном слое потенциал экспоненциально уменьшается до нуля (рис. 9.3). Поверхность, заряженная благодаря первично адсорбированным ионам, и слой противоионов составляют *двойной электрический слой.* В него входит также слой ориентированных молекул растворителя, который при движении частиц ведет себя так, как будто он является частью твердой фазы. На внешней границе слоя растворителя и всей массы раствора (*плоскости скольжения*) возникает потенциал, называемый *электрокинетическим* (или *дзета-*) *потенциалом,* который можно измерить экспериментально (по скорости движения коллоидных частиц в электрическом поле).

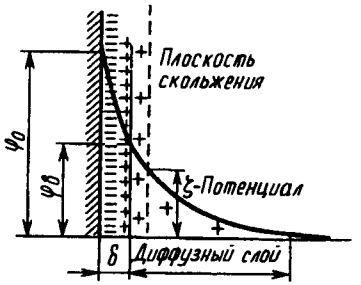
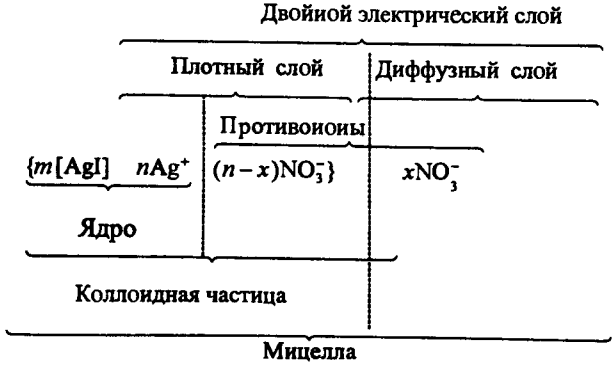


Рис. 9.3. Строение двойиого электрического слоя мицеллы

Коллоидную частицу (например, AgI в растворе $AgNO_3$) можно представить следующим образом:



Устойчивость коллоидной системы определяется толщиной двойного электрического слоя и величиной дзета-потенциала. Двойной слой сжимается, а дзета-потенциал понижается (при этом понижается и устойчивость коллоидной системы) при увеличении концентрации электролита и за-

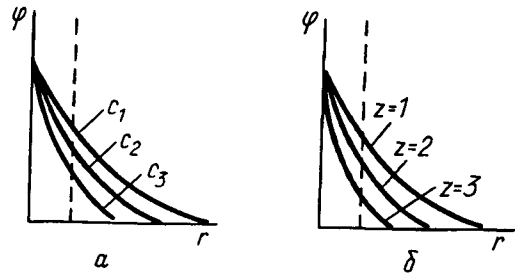


Рис. 9.4. Влияние концентрации (*а*) и заряда противоиоиа (*б*) иа устойчивость коллоидной системы ($c_1 < c_2 < c_3$)

ряда противоионов (рис. 9.4). Протяженность диффузного слоя (r) также зависит от концентрации электролита в растворе ($r = k/\sqrt{c}$).

При уменьшении толщины двойного электрического слоя до некоторой величины, когда силы притяжения между частицами становятся больше сил отталкивания и противоионы преодолевают сольватный слой и нейтрализуют заряд поверхности, наступает *коагуляция* — агломерация частиц, оседающих под действием тяжести (седиментация).

Очевидно, что коагуляции способствует увеличение концентрации электролита, называемого *коагулянтом,* и заряда ионов, входящих в его состав, либо использование электролита, ионы которого способны к взаимодействию с адсорбированными ионами. Концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции.* Порог коагуляции тем ниже, чем выше заряд ионов электролита и чем сильнее химическая связь между коагулянтом и адсорбированными ионами. Например, порог коагуляции коллоида AgCl (в присутствии небольшого избытка Cl^-) нитратом свинца ниже, чем нитратом магния, несмотря на одинаковый заряд противоионов Pb^{2+} и Mg^{2+}, поскольку $\beta_{PbCl^+} >> \beta_{MgCl^+}$

Очевидно также, что увеличение температуры способствует коагуляции, поскольку увеличивается подвижность коллоидных частиц, уменьшается адсорбция ионов и молекул растворителя и, следовательно, снижается потенциал поверхности.

Представление о структуре двойного электрического слоя делает понятным различие в поведении лиофобных и лиофильных коллоидов: противоионам труднее преодолеть высокий электрокинетический потенциал лиофильных коллоидных частиц, отсюда их малая чувствительность к электролитам.

Процесс коагуляции обратим: при избытке потенциалопределяющих ионов или при недостатке противоионов скоагулировавший осадок снова

переходит в коллоидное состояние (процесс *пептизации*). Пептизация часто имеет место при промывании аморфных осадков водой. При этом увеличивается диффузный слой и коллоидная частица переходит в раствор.

Процессы коллоидообразования особенно важны при получении аморфных осадков, которые фактически являются скоагулированными коллоидами.

9.1.4. Загрязнение осадка

Получить абсолютно чистый осадок невозможно. Посторонние вещества попадают в осадок в результате совместного осаждения, последующего осаждения и соосаждения.

При *совместном осаждении* одновременно превышается произведение растворимости осаждаемого и постороннего соединений. Например, при pH 2—3 совместно осаждаются гидраты оксидов железа (III) и алюминия.

Последующее осаждение наблюдается, если осаждаемое и постороннее соединения имеют общий ион, но скорость образования осадка-примеси меньше. Тогда раствор после выпадения основного осадка остается пересыщенным относительно примеси. Твердые частицы осадка могут служить затравкой для примеси, и через какое-то время происходит последующее осаждение постороннего соединения. Классическим примером, очень важным в гравиметрическом анализе, является последующее осаждение MgC_2O_4 на осадке $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Оксалат магния проявляет склонность к образованию пересыщенного раствора, вероятно, вследствие довольно высокой растворимости, а также комплексообразования с избытком $C_2O_4^{2-}$. Выпавшие частицы $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$ служат зародышами для осадка MgC_2O_4: на их поверхности адсорбируются оксалат-ионы, концентрация которых оказывается достаточной для превышения произведения растворимости MgC_2O_4. В результате наблюдается замедленное осаждение оксалата магния.

При гравиметрических определениях совместное и последующее осаждение сводят к минимуму путем предварительного разделения и правильного выбора условий осаждения. Основной причиной загрязнения является соосаждение.

Соосаждение — это загрязнение осадка веществами, которые в условиях осаждения определяемого компонента должны оставаться в растворе; другими словами, при соосаждении происходит захват примесей из ненасыщенного раствора. Например, осадок $BaSO_4$, полученный при добавлении раствора $BaCl_2$ к раствору Na_2SO_4, содержит примеси ио-

нов, входящих в состав и осадителя, и осаждаемого вещества. Примеси могут оказаться на поверхности осадка (*адсорбция*) и внутри его (*абсорбция*).

Соосаждение

По механизму захвата посторонних веществ различают несколько видов соосаждения: адсорбцию, окклюзию, образование твердого раствора (изоморфное соосаждение).

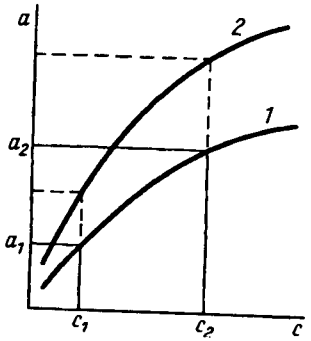


Рис. 9.5. Изотермы адсорбции при 80 °С (кривая *1*) и 20 °С (кривая *2*)

Адсорбция. Причиной адсорбции является нескомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Количественно адсорбция зависит от: 1) общей площади поверхности осадка; 2) концентрации загрязняющих веществ; 3) температуры. Как видно из рис. 9.5, при повышении температуры адсорбция уменьшается, поскольку этот процесс изотермический.

Очевидно, что адсорбция — главный источник загрязнения мелкокристаллических и аморфных осадков. Существует ряд правил, определяющих, какие из ионов будут адсорбироваться предпочтительнее.

1. Правило Панета—Фаянса—Хана: из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается ионами кристалла. Сила ионного притяжения тем больше, чем ниже растворимость соединения, образуемого этим ионом с ионом решетки, чем больше степень ковалентности связи, чем больше поляризуемость аниона и поляризующая сила катиона. Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается (положительно или отрицательно) и из раствора адсорбируются противоионы. Например, на поверхности иодида серебра в присутствии нитрата серебра и ацетат-ионов адсорбируются ионы серебра, а в качестве противоионов — ацетат-ионы, поскольку растворимость ацетата серебра ниже, а степень ковалентности выше, чем у нитрата серебра. Схематически запишем это так: $AgI \cdot Ag^+ | CH_3COO^-$.

2. При прочих равных условиях преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше. При этом может оказаться, что посторонний ион адсорбируется предпочтительнее собственного (специфическая адсорбция). Однако в гравиметрическим анализе всегда имеются в избытке ионы осадка: до осаждения — ионы осаждаемого вещества, после формирования осадка — ионы осадителя. Поэтому в первую очередь осадок адсорбирует собственные ионы, а какие именно, зависит от их концентрации.

3. Многозарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

4. Преимущественно адсорбируются ионы примерно такого же размера, что и ионы решетки.

Адсорбция посторонних примесей может протекать по разным механизмам. *Адсорбция потенциалопределяющих* (как правило, собственных) *ионов* подчиняется уравнению

$$\frac{a}{m} = k \ln \frac{c_1}{c_0},$$

где a — количество адсорбированного иона; m — масса осадка; k — константа; c_0 — концентрация ионов в изоэлектрической точке, т. е. при $a = 0$; c_1 — концентрация ионов в растворе (все массы и количества должны быть выражены в одних единицах, например граммах или молях).

При *обменной адсорбции* — адсорбции в результате ионного обмена — первоначально притянутые противоионы могут замещаться на другие в соответствии с правилами, изложенными выше. Например, в процессе осаждения осадка иодида серебра избытком иодида натрия поверхность осадка загрязнена ионами иатрия. При промывании солью аммония они могут заместиться на ионы аммония:

$$AgI \cdot I^- | Na^+ + NH_4^+ \rightleftharpoons AgI \cdot I^- | NH_4^+ + Na^+$$

В этом случае

$$\frac{a}{m} = K' \frac{[Na^+]_p}{[NH_4^+]_p},$$

где K' — константа обмена.

Очевидно, что чем больше концентрация ионов аммония в промывной жидкости, тем меньше количество иоиов натрия в осадке, а ионы аммония улетучиваются при высушивании осадка.

Адсорбция молекул и ионных пар (*молекулярная адсорбция*) на однородной поверхности при образовании мономолекулярного слоя описывается уравнением Лэнгмюра:

$$\frac{a}{m} = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c}.$$

Графически это уравнение можно представить кривой, называемой изотермой адсорбции Лэнгмюра (см. рис. 9.5).

Окклюзия — это захват посторонних ионов в процессе образования осадка. Захват может осуществляться, во-первых, вследствие адсорбции ионов на поверхности растущих кристаллов по правилам, описанным выше: в процессе роста кристаллов примеси оказываются внутри осадка (*внутренняя адсорбция*), во-вторых, в результате захвата маточного раствора, попадающего в трещины и полости в осадке (*инклюзия*). Окклюзия — основной вид загрязнения осадков. Очевидно, что вид и количество примесей в осадке будут зависеть от скорости его формирования и порядка сливания растворов. Например, сульфат бария можно получить, прибавляя серную кислоту к раствору соли бария, и наоборот. В первом случае образующиеся кристаллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста ионы Ba^+ и в качестве противоионов Cl^-, т. е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). Во втором случае кристаллы сульфата бария будут преимущественно адсорбировать ионы SO_4^{2-} и в качестве противоионов H_3O^+. В этом случае осадок окклюдирует преимущественно серную кислоту (хотя возможна небольшая окклюзия и хлорида бария). Отсюда общее правило окклюзии: в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние анионы, когда в растворе во время осаждения в избытке содержится осаждаемый катион, и в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние катионы, когда в растворе при осаждении в избытке находится осаждаемый анион.

Образование твердых растворов (изоморфизм). Раствор одного твердого вещества в другом называется твердым. При образовании твердого раствора один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом при условии, что заряд их одинаков, размеры близки (разница до 10—15%), а строение кристаллической решетки (сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно соосаждаются тетрароданомеркуриаты Zn^{2+} ($r_i = 0{,}83$ Å), Co^{2+} ($r_i = 0{,}82$), Cu^{2+} ($r_i = 0{,}80$), Fe^{2+} ($r_i = 0{,}80$) и Ni^{2+} ($r_i = 0{,}74$). Поэтому при осаждении $ZnHg(SCN)_4$ (белого цвета) в присутствии даже очень малых количеств этих ионов получаются смешанные кристаллы. Небольшая разница в размерах ионов приводит к деформации решетки и, как следствие, к изменению окраски осадка (осадок голубой в присутствии Co^{2+}, фиолетовый в присутствии Cu^{2+}, серо-зеленый в присутствии Ni^{2+}), что используется для обнаружения ионов. Изоморфно соосаждаются $BaSO_4$ и $RaSO_4$ ($r_{Ba^{2+}} = 1{,}43$ Å, $r_{Ra^{2+}} = 1{,}52$ Å).

Возможно также замещение пары ионов кристаллической решетки парой посторонних ионов, если их суммарные размеры близки, а сингония соединений одинакова. Типичным примером служит изоморфное соосаждение $BaSO_4$ и $KMnO_4$, $BaSO_4$ и KBF_4.

Количественно изоморфное осаждение описывается законами распределения. Между твердым раствором и жидкостью над ним устанавливается равновесие.

Например, при изоморфном соосаждении сульфатов бария и свинца имеет место равновесие

$$BaSO_{4,\text{осадок}} + Pb^{2+}_{\text{р-р}} \rightleftharpoons PbSO_{4,\text{осадок}} + Ba^{2+}_{\text{р-р}}$$

Его можно представить в виде двух равновесий, каждое из которых характеризуется своей константой:

$$BaSO_{4,\text{осадок}} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{\text{р-р}} + SO^{2-}_{4,\text{р-р}}; \qquad K_{s\,BaSO_4} = \frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}};$$

$$PbSO_{4,\text{осадок}} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{\text{р-р}} + SO^{2-}_{4,\text{р-р}}; \qquad K_{s\,PbSO_4} = \frac{a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{PbSO_4}}.$$

Эти константы являются произведениями растворимости, но активности твердых $BaSO_4$ и $PbSO_4$ нельзя принять равными единице. Разделив одну константу на другую, получим

$$\frac{K_{s\,(BaSO_4)}}{K_{s\,(PbSO_4)}} = \frac{a_{Ba^{2+}} a_{PbSO_4}}{a_{Pb^{2+}} a_{BaSO_4}}.$$

Заменяя активности ионов в растворе концентрациями (примем, что $\gamma_{Ba^{2+}}$ и $\gamma_{Pb^{2+}} = 1$) и учитывая, что отношение констант является константой, получаем

$$D = \frac{[Ba^{2+}] a_{PbSO_4}}{[Pb^{2+}] a_{BaSO_4}},$$

где D — коэффициент распределения.

В идеальном твердом растворе (т. е. при $\gamma = 1$), так же, как и в жидких растворах, активность каждого компонента равна его молярной доле α:

$$\alpha_{BaSO_4} = \frac{n_{BaSO_4}}{n_{BaSO_4} + n_{PbSO_4}} \text{ и } \alpha_{PbSO_4} = \frac{n_{PbSO_4}}{n_{BaSO_4} + n_{PbSO_4}},$$

где n — число молей компоиента.

Отсюда

$$\frac{n_{PbSO_4}}{n_{BaSO_4}} = D\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]}.$$

В общем виде для ионов A (примесь) и B (основной), осаждаемых изоморфно в виде твердого раствора веществ AC и BC:

$$\frac{n_{AC}}{n_{BC}} = D\frac{[A]}{[B]}, \qquad (9.1)$$

где $D = K_{s\,BC} / K_{s\,AC}$.

Соотношение (9.1) можно также выразить через концентрации A и B в осадке и растворе:

$$\frac{c_A^0 - [A]}{c_B^0 - [B]} = D\frac{[A]}{[B]}. \qquad (9.2)$$

В зависимости от скорости получения осадков и значений D изоморфно-соосаждающаяся примесь может распределиться по основному осадку равномерно и неравномерно.

Если в процессе соосаждения после добавления каждой порции осадителя равновесие между осадком и раствором устанавливается быстро, то состав осадка более или менее однороден — примесь распределена по всему объему осадка равномерно (*гомогенное распределение*). Именно такой случай имеет место при изоморфном соосаждении примеси свинца с сульфатом бария. Уравнения (9.1) и (9.2) описывают как раз гомогенное распределение примеси по осадку. Если перекристаллизация идет очень медленно, то состав каждой получившейся порции осадка остается таким, как в момент осаждения. Поскольку состав раствора в процессе осаждения изменяется, примесь распределяется в осадке неравномерно (*гетерогенное распределение*).

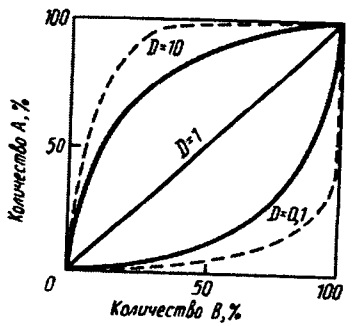


Рис. 9.6. Изоморфное соосаждение вещества A с веществом B при гомогеином (сплошиые линии) и гетерогеином (штриховые линии) распределении

Гетерогенное распределение подчиняется следующему уравнению:

$$D\lg\frac{n_B^0 - n_{BC}}{n_B^0} = \lg\frac{n_A^0 - n_{AC}}{n_A^0}, \qquad (9.3)$$

где n^0 — исходные количества молей веществ A и B в растворе.

Как видно из рис 9.6, чем меиьше значение D, тем меньшее количество изоморфно-соосаждающейся примеси окажется в осадке. Напротив, для концентрирования примеси значение D должно быть больше единицы. Этот прием позволяет концентрировать Ra^{2+} из очень разбавленных растворов на осадке $BaSO_4$.

Изоморфно замещаются также такие важные для гравиметрического анализа соединения, как $MgNH_4PO_4$ и $MgKPO_4$, $MnNH_4PO_4$ и $ZnNH_4PO_4$, $BaSO_4$ и $SrSO_4$.

Способы уменьшения соосаждения

Для уменьшения адсорбции необходимо увеличение среднего размера частиц, повышение температуры и промывание осадка промывными жидкостями. При этом можно использовать обменную адсорбцию, заменив адсорбированную нелетучую примесь на летучую. Например, при промываиии осадка AgCl, загрязненного ионами Na^+, азотной кислотой поверхность оказывается загрязненной летучей HCl. При выборе промывной жидкости следует принимать во внимание характер примесей и свойства осадка. Так, малорастворимый кристаллический $BaSO_4$ обычно промывают водой. Сравнительно растворимые осадки промывают разбавленными растворами, содержащими ионы осадителя. Например, осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ промывают раствором оксалата аммония. Аморфные осадки, склонные к пептизации, следует промывать раствором летучего электролита. Например, гидраты оксидов железа (III) и алюминия промывают раствором NH_4NO_3, к которому добавляют немного NH_3 (для поддержания нужного значеиия pH). Для устранения адсорбции можно воспользоваться также следующим приемом: добавлять осадитель до изоэлектрической точки, где адсорбция отсутствует (этот прием дает эффект, если эта точка находится в избытке осадителя).

Для борьбы с окклюдированными примесями наиболее эффективным приемом является переосаждение.

Осадок растворяют в подходящем растворителе (растворе кислоты и т. п.) и снова осаждают. Так как одной из причин окклюзии является адсорбция посторонних веществ в процессе роста, то ясно, что количество примесей в повторио осажденном осадке будет меньше (см. рис. 9.6).

Осадок очищается также при старении; особенно эффективна самоочистка мелкодисперсных осадков.

От изоморфно-соосажденных примесей освободиться переосаждением или промыванием не удается. Для снижения количества соосажденной примеси требуется несколько переосаждений, поэтому здесь нужны превентивные меры — изменение заряда или размера соосаждающегося иона, например комплексообразованием.

При осаждении органическими осадителями осадки получаются, как правило, более чистыми, чем при использовании неорганических осадителей.

9.1.5. Старение осадка

После образования осадка с ним происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению энергии и структурным изменениям и называемых *старением* осадка. Важнейшими из этих процессов являются перекристаллизация первоначально получившихся частиц, переход метастабильных состояний в стабильные, термическое старение вследствие теплового движения ионов, химическое старение в результате изменения состава осадка. Все эти процессы играют важную роль при проведении гравиметрического анализа и в большинстве случаев благоприятно влияют на форму и чистоту осадков.

При *перекристаллизации* кристаллы растворяются и осаждаются снова. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий осаждения. С ростом растворимости растет скорость всего процесса, следовательно, подкисление маточного раствора и повышение температуры способствуют перекристаллизации. Более растворимые осадки перекристаллизовываются быстрее, однако кинетический фактор может оказаться решающим. Например, бромид серебра перекристаллизовывается очень быстро, а гидрат оксида железа (III) — месяцами, но в то же время сульфат бария, с растворимостью, близкой к растворимости бромида серебра, изменяется гораздо медленнее AgBr, поскольку константа скорости растворения $BaSO_4$ меньше, чем у AgBr.

Одним из процессов, протекающих при перекристаллизации, является *оствальдовское созревание* — перенос вещества от мелких частиц к крупным. Поверхностное натяжение у мелких частиц больше, чем у крупных, поэтому мелкие частицы растворяются, а крупные растут за их счет. Оствальдовское созревание характерно для веществ с высоким поверхностным натяжением ($BaSO_4$, $PbCrO_4$).

При перекристаллизации структура кристалла совершенствуется, исправляются дефекты. Это приводит к понижению степени адсорбции и окклюзии, а в случае образования твердых растворов распределение примесей приближается к гомогенному. В результате перекристаллизации осадок очищается от посторонних ионов.

Термическое старение связано с колебанием ионов в решетке. Амплитуда колебаний увеличивается при повышении температуры. При этом ионы, которые при осаждении по каким-то причинам не встали на положенное им место, могут занять его и остаться там, поскольку оно отвечает минимуму свободной энергии; примеси выталкиваются и, если они летучи, удаляются. Наиболее эффективно термическое старение при температуре, в два раза меньшей температуры плавления. Для ряда веществ, например для AgBr, скорость термического старения значительна даже при комнатной температуре.

Особый случай термического старения наблюдается для оксалата кальция, который при комнатной температуре осаждается в виде смеси дигидрата и тригидрата. При нагревании эти продукты становятся метастабильными по отношению к моногидрату. В результате превращения *метастабильных модификаций в устойчивую форму* — моногидрат — соосажденные примеси при нагревании в основном удаляются.

При *химическом старении* осадок может перейти в другую кристаллическую модификацию или полимеризоваться. Один из видов химического старения наблюдается в случае осадков гидратированных оксидов. Например, рентгенографическое исследование аморфного осадка гидратированного оксида алюминия, полученного при комнатной температуре, обнаруживает структуру бёмита — $\gamma\text{-}Al_2O_3 \cdot H_2O$. При старении бёмит превращается в байерит — $\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ — метастабильный гидрат, который очень медленно переходит в стабильную форму $\gamma\text{-}Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (гиббсит). Наконец, при высоких температурах образуется негигроскопичный продукт алунд — $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

9.1.6. Условия получеиия осадка

Итак, успех гравиметрического определения зависит от формы осадка и размера его частиц, которые в свою очередь зависят от природы соединения и условий формирования осадка. Очевидно, в случае соединений, обладающих не слишком низкой растворимостью ($BaSO_4$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), ионы которых сравнительно мало гидратированы, следует ожидать получение кристаллического осадка.

Условия получения кристаллических осадков. Условия формирования крупных чистых кристаллов вытекают из механизмов образования и загрязнения осадков, рассмотренных нами в предыдущих разделах:

1. Нужно уменьшить относительное пересыщение.
2. Избегать затравок, вызывающих индуцированную нуклеацию.
3. Замедлять осаждение.
4. Оставлять осадок под маточным раствором для старения.

Как снизить *относительное пересыщение*? Для этого следует вести осаждение при высокой температуре (см. рис. 9.1), уменьшать концентрацию ионов и увеличивать растворимость в процессе осаждения. Чтобы не превысить сверхрастворимость, нужно добавлять осадитель маленькими порциями при интенсивном перемешивании во избежание местного пересыщения. Вспомним, что растворимость является функцией темпера-

туры, ионной силы, а для соединений, в состав которых входит ион-основание, — функцией pH раствора.

Таким образом, условия осаждения кристаллических осадков можно сформулировать следующим образом: медленное добавление при интенсивном перемешивании к горячему разбавленному (при необходимости подкисленному) раствору осаждаемого вещества разбавленного раствора осадителя.

В каждом конкретном случае методика осаждения может быть различной (при соблюдении основных условий). Например, осадок $MgNH_4PO_4 \times \times 6H_2O$ осаждают на холоду из-за его сравнительно высокой растворимости ($K_s \sim 10^{-12}$). Для осаждения $BaSO_4$ раствор подкисляют соляной кислотой. При этом сульфат-ионы частично связываются в гидросульфат-ионы, что увеличивает растворимость почти вдвое. Осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ при определении кальция получают добавлением аммиака к кислому раствору, содержащему оксалат аммония (pH ~ 4). В таком растворе оксалат-ион существует в основном в виде $H_2C_2O_4$ и $HC_2O_4^-$. При медленном добавлении аммиака равновесие

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$$

медленно смещается вправо и осадок получается крупнокристаллическим. В присутствии магния осадок не следует оставлять под маточным раствором во избежание последующего осаждения.

Особенно медленное поступление ионов обеспечивается приемом, называемым *осаждением из гомогенного раствора,* или методом возникающих реагентов. Гомогенное осаждение осуществляют несколькими путями: регулированием pH, генерированием аниона или катиона осадителя, синтезом реагентов, испарением растворителя.

В качестве типичного примера первого способа приведем осаждение оксалата кальция мочевиной при гравиметрическом определении кальция. Мочевина настолько слабое основание, что добавление ее мало влияет на pH, но при нагревании до 85—100 °С она гидролизуется:

$$(NH_2)_2C{=}O + 2H_2O \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

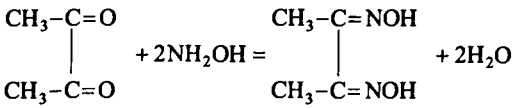
Получающийся карбонат-ион может реагировать с ионом гидроксония, гидрооксалат-ионом и другими кислотами.

Генерирование сульфат-ионов при гидролизе диэтилсульфата

$$(C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2C_2H_5OH + SO_4^{2-} + 2H^+$$

приводит к гомогенному осаждению сульфата бария. Фосфат-ионы генерируются при гидролизе триэтилфосфата, оксалат-ионы — при гидролизе метилоксалата.

Диметилглиоксиматы ионов металлов можно осадить из гомогенных растворов, при этом диметилглиоксим образуется непосредственно в процессе осаждения. При добавлении диацетила и гидроксиламина к раствору, содержащему ионы никеля (II), происходит реакция, скорость которой зависит от pH:



Образующийся диметилглиоксим реагирует с ионами никеля (II).

Добавление органических растворителей иногда приводит к полному растворению осадков, особенно осадков малорастворимых соединений с органическими лигандами. Медленным испарением растворителя можно регулировать протекание реакции осаждения. Этот прием используют при осаждении оксихинолинатов металлов из водно-ацетоновых растворов.

Условия получения аморфных осадков. Если растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь в молекуле осаждаемого соединения ковалентная или малополярная, то осадок получается скрытокристаллическим или аморфным. В этом случае для получения легко фильтруемого чистого осадка следует соблюдать следующие условия.

1. Вести осаждение из горячего раствора при перемешивании в присутствии электролита в количестве, достаточном для коагуляции осадка.

2. Оставить скоагулированный осадок не более чем на один-два часа в горячем маточном растворе. При этом, вероятно, удаляется слабо связанная вода и в результате осадок становится более плотным.

Так же, как и при получении кристаллического осадка, можно использовать осаждение из гомогенного раствора. Например, регулировать pH при осаждении гидратов оксидов железа (III) и алюминия можно, применив мочевину, а также слабые основания типа формиат-иона, сукцинат-иона и т. п.

9.1.7. Применение гравиметрических методов

Определение неорганических веществ. Гравиметрически можно определять большинство неорганических катионов, анионов, нейтральных соединений типа I_2, H_2O, CO_2, SO_2. Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты (табл. 9.2 и 9.3). Последние, как правило, более селективны. Осадки соединений с органическими реагентами легко фильтруются и очищаются при промывании. Гравиметрические

Таблица 9.2. **Неорганнческне осадителн**

Осадитель	Определяемое вещество	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водн.)	Al(III), Fe(III), Sc(III), Sn(IV)	$M_nO_m \cdot xH_2O$	M_nO_m
H_2SO_4	Ba(II), Pb(II), Sr(II)	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$SnO_2 \cdot xH_2O$	SnO_2
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ca(II), Th(IV)	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaO \cdot$
		$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	ThO_2
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II),	$MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$	$M_2P_2O_7$
	Bi(III)	$BiPO_4$	$BiPO_4$
$BaCl_2$	SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$
$MgCl_2(NH_3, NH_4Cl)$	PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$

факторы обычно малы, поскольку органические молекулы имеют большую молекулярную массу. Эти осадки негигроскопичны. Наиболее эффективны хелатообразующие реагенты. Используя маскирование (например, с помощью ЭДТА или тартрат-иона) и изменяя pH, можно добиться высокой селективности. Ионные ассоциаты, полученные при взаимодействии объемистых органических катионов и анионов с неорганическими крупными ионами, как правило, малорастворимы, что используется в анализе, например, для определения золота в виде тетрахлораурата (III) тетраметиламмония, для определения сульфата в виде сульфата бензидиния, нитрата в виде нитрата нитрония, калия в виде тетрафенилбората или дипикриламината калия.

Определенне органических соединиений. Гравиметрия имеет ограниченное применение в аналитической химии органических веществ. Однако описан ряд избирательных реакций на некоторые функциональные группы (табл. 9.4). Иногда используют различные предварительные операции. Например, салициловую кислоту определяют по реакции с иодом:

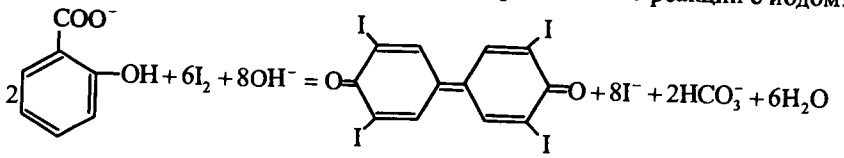
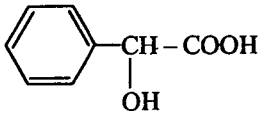
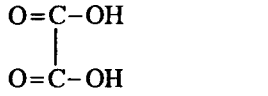
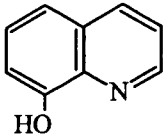
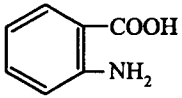
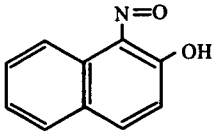
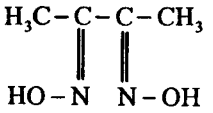
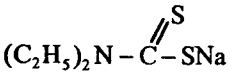


Таблица 9.3. **Органические осадители**

Осадитель	Формула	Определяемое вещество
DL-Миндальная кислота		Zr, Hf
Щавелевая кислота		Ca
8-Гидроксихииолин		Mg, Zn, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Pd, Al, Fe, In, Bi
2-Аминобензойная (антраиловая) кислота		Zn, Pb, Cd
1-Нитрозо-2-иафтол (реагент Ильиского)		Co, Cu, Pd
Диметилглиоксим (реагент Чугаева)		Ni, Pd
Диэтилдитиокарбамииат иатрия		Многне металлы (кислая среда)
Тетрафенилборат натрия	$(C_6H_5)_4BNa$	K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4^+

Желтый осадок тетраиодфениленхинона отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Этим методом можно определить ацетилсалициловую кислоту (аспирин) после ее гидролиза до салициловой кислоты.

Никотин в ядохимикатах определяют осаждением с кремневольфрамовой кислотой. Органические соединения, содержащие фосфатную группу, можно определить осаждением в виде их солей с ионами бария.

Таблица 9.4. **Гравиметрические методы определения функциональных групп**

Группа	Сущность метода	Гравиметрическая форма
Карбонильная	$R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}=O + NH_2-NH-C_6H_3(NO_2)_2$ (R и R′ могут быть H) 2,4-динитрофенилгидразин	$R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$
Ароматическая карбонильная	$ArCHO \xrightarrow[\text{хинолин}]{230\,^\circ C} CO_2 + Ar$	CO_2
Метокси-, этокси-	$ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$ $RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$ Далее отгонка $CH_3I(C_2H_5I)$ и $CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI\downarrow + CH_3OH$	AgI
Ароматическая Нитро-	$ArNO_2 + 3/2\,Sn + 6H^+ \rightarrow$ $\rightarrow ArNH_2 + 3/2\,Sn^{4+} + 2H_2O$	Sn (по потере)
Азо-	$R-N=N-R' + 2Cu + 4H^+ \rightarrow$ $\rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$	Cu (по потере)
Сульфо-	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow ROH + BaSO_4\downarrow + N_2 + 2H^+$	$BaSO_4$

9.1.8. Методы отгонки

В этих методах определяемая часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучее соединение по той или иной химической реакции. Методы отгонки подразделяют на прямые и косвенные.

Примером прямых методов может служить определение CO_2 в карбонатных породах. В этом случае навеску образца обрабатывают кислотой. Выделившийся CO_2 отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглотитель (натронная известь — смесь NaOH и CaO, или аскарит—асбест, пропитанный NaOH). По увеличению массы сосуда судят о содержании CO_2 в анализируемом образце.

В косвенных методах о количестве летучего компонента судят по убыли массы навески анализируемого вещества. Этим методом часто определяют содержание воды. Для этого навеску анализируемого образца высушивают при определенной температуре и по убыли массы судят о количестве воды. Естественно, что в анализируемом веществе должны отсутствовать другие летучие при данной температуре компоненты. Методы отгонки не универсальны и малочисленны.

9.2. Титриметрические методы

9.2.1. Сущность титриметрии

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$). Так как $n = cV \cdot 10^{-3}$, где c — молярная концентрация эквивалента, а V — объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_1V_1 = c_2V_2 .$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (пусть c_2), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Зная молекулярную массу эквивалента M, находят массу вещества:

$$m_2 = c_2MV_0 \cdot 10^{-3}. \qquad (9.4)$$

Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют *точкой стехиометричности*, или *точкой эквивалентности* (ТЭ), раствор с известной концентрацией вещества (его иазывают *титрантом*, Т) постепенно, небольшими порциями, добавляют к раствору определяемого вещества А. Этот процесс называют *титрованием*. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие реакции титрования

$$aA + tT \rightleftharpoons \text{продукты}$$

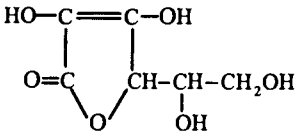
Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: 1) быть строго стехиометричной; 2) протекать быстро; 3) протекать количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой; 4) должен существовать способ фнксирования точки эквивалентности.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка, называемая *конечной точкой титрования* (КТТ), в

общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

В титриметрии используют реакции всех типов — с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения (табл. 9.5).

Таблица 9.5. **Классификация титриметрических методов**

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+)	HCl
	Алкалиметрия (OH^-)	NaOH , Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия	$KMnO_4$
	Иодометрия	I_2
	Дихроматометрия	$K_2Cr_2O_7$
	Бромато метрия	$KBrO_3$
	Иодатометрия	KIO_3
	Цериметрия	$Ce(SO_4)_2$
	Ванадатометрия	NH_4VO_3
	Титанометрия	$TiCl_3$
	Хромометрия	$CrCl_2$
	Аскорбиометрия	
Комплексометрическое $M + L = ML$	Меркуриметрия	$Hg(NO_3)_2$
	Комплексонометрия	ЭДТА
Осадительное $M + X = MX\downarrow$(тв.)	Аргентометрия	$AgNO_3$
	Меркурометрия	$Hg_2(NO_3)_2$

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

При *прямом титровании* титрант непосредственно добавляют к определяемому веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

Если скорость реакции мала, или не удается подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к определяемому веществу заведомый избыток

титранта T_1, довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом T_2 с концентрацией c_2. Очевидно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1, равное разности $c_{T_1}V_{T_1} - c_{T_2}V_{T_2}$.

Пример 1. Прямое титрование диоксида марганца сульфатом железа иевозможно из-за малой скорости реакции

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Поэтому иавеску MnO_2 обрабатывают стандартным раствором $FeSO_4$, взятым в заведомом избытке, и нагревают до полного завершения реакции. Непрореагировавший Fe^{2+} оттитровывают стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$.

Стехиометрическая реакция

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

осложияется разложением азотистой кислоты, образующейся в кислой среде:

$$2HNO_2 \rightleftharpoons NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

Из-за летучести оксидов азота теряется определяемое вещество. Поэтому к иитриту добавляют избыток стандартного раствора $KMnO_4$, подкисляют и после окончания реакции оттитровывают оставшийся перманганат-ион.

Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать *титрование заместителя*. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом.

Например, взаимодействие дихромат- и тиосульфат-ионов протекает иестехиометричио. Поэтому к раствору, содержащему ион $Cr_2O_7^{2-}$, добавляют раствор иодида калия, реагирующего с ним стехиометричио:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Выделившийся в эквивалентном дихромату количестве иод оттитровывают раствором тиосульфата иатрия по реакции

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ можно рассчитать по формуле

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{c(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-})V_{Cr_2O_7^{2-}}}{V_{Na_2S_2O_3}}.$$

Иногда возможно проведение нескольких последовательных реакций замещеиия. Например, для определения свинца проводят серию стехиометрических реакций:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4 \downarrow$$

$$2PbCrO_4 + 2H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Как видно, количество тиосульфат-иона эквивалентно количеству ионов свинца.

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования заключается в титровании равных порций раствора (аликвот V_x), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема V_0, в которой растворена навеска анализируемого вещества. Массу определяемого вещества m_A вычисляют по уравнению (9.4), подставляя в него среднее арифметическое из результатов параллельных титрований $\overline{V}_T$. При этом учитывают молекулярную массу эквивалента определяемого вещества M_A и вводят коэффициент 10^{-3}, поскольку все объемы выражают в миллилитрах, а концентрация титранта c_T выражена в молях эквивалентов в литре:

для прямого титрования

$$m_A = \frac{c_T \overline{V}_T V_0 M_A}{V_x} 10^{-3},$$

для обратного титрования

$$m_A = \frac{(c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}) V_0 M_A \cdot 10^{-3}}{V_x}.$$

Для нахождения процентного содержания следует учесть массу навески m:

$$w_A, \% = \frac{m_A}{m} 100.$$

Метод отдельных навесок заключается в том, что n навесок вещества (m_1, m_2 и т. д.), взятых на аналитических весах, растворяют в небольших объемах растворителя (знать их нет необходимости) и проводят титрование в каждом растворе. В этом случае количество вещества в каждой навеске равно $c_T V_T$ миллимоль и

$$w_A = \frac{1}{n}\left(\frac{c_T V_{T_1}}{m_1} + \frac{c_T V_{T_2}}{m_2} + \ldots\right) M_A \cdot 10^{-3}.$$

Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но и менее точен, чем метод отдельных навесок.

9.2.2. Стандартные растворы

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Титрант с известной концентрацией называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандартному раствору.

Первичные стандартные вещества должны отвечать ряду требований.

1. Состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Оно либо выпускается промышленностью в высокочистом состоянии, либо легко подвергается очистке простыми методами, например перекристаллизацией. Содержание примесей не должно превышать 0,05%, что примерно соответствует относительному стандартному отклонению при измерении массы навески.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; вещества гигроскопичные или легко окисляющиеся атмосферным кислородом или поглощающие диоксид углерода непригодны. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании. Поэтому первичное стандартное вещество должно быть по возможности безводным и нелетучим. Можно использовать и кристаллогидрат, если его довести до определенной степени гидратации путем длительного выдерживания в атмосфере с постоянной относительной влажностью и затем сохранить эту степень гидратации во время взвешивания.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние неизбежной погрешности взвешивания.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться *фиксаналами*. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Для приготовления раствора известной концентрации нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробойником, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить водой до метки. Однако, чтобы застраховаться от случайных погрешностей, следует стан-

дартизировать даже приготовленный таким образом раствор и периодически повторять стандартизацию (за исключением тех случаев, когда известно, что раствор совершенно устойчив).

Способы выражения концентрации стандартных растворов. Обычно концентрацию растворов выражают в молях эквивалентов вещества в 1 л раствора (молярная концентрация эквивалента*). Иногда используют также титр по исходному веществу: это количество граммов стандартного вещества в 1 мл раствора. При проведении однотипных титриметрических определений удобен титр по определяемому веществу — масса определяемого вещества, с которой реагирует 1 мл стандартного раствора. Например, $w_A = \frac{1}{n}\left(\frac{c_1 V_1}{m_1} + \frac{c_2 V_2}{m_2} + \ldots\right) M_A \cdot 10^{-3}$ г/мл означает, что 1 мл раствора HCl реагирует с 0,008 г $CaCO_3$.

9.2.3. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора (в частности, pH, E). График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют *кривой титрования.*

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. При построении кривых по осям координат можно откладывать разные величины. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (или отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получаются *логарифмические кривые* титрования. Если же по оси ординат откладывать концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получаются *линейные кривые* титрования.

По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта V_T или степень оттитрованности f, т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества n_T к исходному количеству n_0. Поскольку $c_T V_T = n_T$ и $n_0 = c_0 V_0 = c_T V_{TЭ}$, получаем

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} = \frac{c_T V_T}{c_T V_{TЭ}} = \frac{V_T}{V_{TЭ}}, \qquad (9.5)$$

* Хотя понятие о молярной концентрации как о количестве молей эквивалентов вещества в литре введено ЮПАК еще в 1969 г., практики-аналитики по-прежнему чаще всего, говоря о молярной концентрацнн, нмеют в виду количество молей вещества в литре без учета типа реакцин. Традицнн обычно сильнее законов!

а при $c_0 = c_T$

$$f = \frac{V_T}{V_0}, \qquad (9.6)$$

где V_T — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем определяемого вещества; $V_{TЭ}$ — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_0 и c_T — молярные концентрации эквивалентов (или нормальные концентрации) определяемого вещества и титранта.

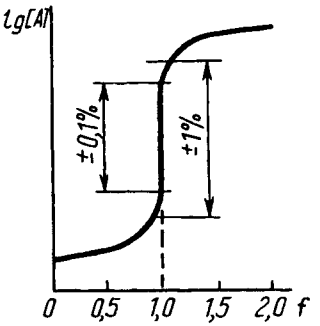


Рис. 9.7. Монологарифмическая кривая титроваиия

Степень оттитрованности иногда выражают в процентах. Очевидно, что до ТЭ $f < 1$ (< 100%), за ТЭ $f > 1$ (> 100%), в ТЭ $f = 1$ (100%).

В некоторых случаях продукты реакции титрования практически не влияют иа равновесные концентрации [A] или [T]. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном и комплексонометрическом титровании продукты (H_2O, малорастворимое соединение или комплекс) практически выводятся из реакции. В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить логарифм концеитрации A (или T). Такие кривые называют монологарифмическими (рис. 9.7).

Если же продукты реакции каким-то образом влияют на [A] или [T], то при расчете [A] следует учитывать равновесные концентрации продуктов. Например, при титровании слабых кислот (или оснований) и окислительно-восстановительном титровании получаются сопряженные вещества: при титровании слабой кислоты — сопряженное основание, при титровании окислителя — его восстановленная форма. Переменный параметр (pH или E) будет определяться отношением концентраций сопряженной пары. Кривые, по оси ординат которых отложен логарифм отношения концентраций (или пропорциональная ему величина), называют часто билогарифмическими (рис. 9.8).

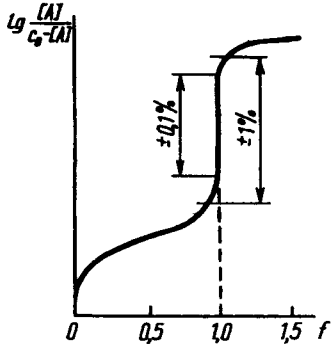


Рис. 9.8. Билогарифмическая кривая титрования

Монологарифмические кривые. В любой момент титрования *до ТЭ* концен-

трацию определяемого вещества можно представить так:

$$[A]=\frac{c_0V_0-c_TV_T}{V_0+V_T}=c_0(1-f)\frac{V_0}{V_0+V_T}. \qquad (9.7)$$

Концентрация титранта в растворе до ТЭ ничтожно мала, поскольку при высоком значении константы реакции (а это одно из условий титрования) титрант практически весь тратится на взаимодействие с А.

За ТЭ концентрация А ничтожно мала, поэтому за ходом титрования следят по изменению равновесной концентрации титранта:

$$[T]=\frac{V_Tc_T-V_{T(ТЭ)}c_T}{V_0+V_T}=c_T(f-1)\frac{V_{T(ТЭ)}}{V_0+V_T}. \qquad (9.8)$$

Формулы (9.7) и (9.8) можно упростить.

1. Если концентрация титранта значительно выше концентрации определяемого вещества, то множитель $V_0/(V_0+V_T)$ мало отличается от единицы и выражения (9.7) и (9.8) упрощаются до

$$[A]=c_0(1-f), \qquad (9.9)$$

$$[T]=c_T(f-1), \qquad (9.10)$$

или в логарифмической форме

$$\lg[A]=\lg c_0+\lg(1-f), \qquad (9.11)$$

$$\lg[T]=\lg c_T+\lg(f-1). \qquad (9.12)$$

2. Если $c_0\approx c_T$, то

$$[A]=c_0\frac{V_0-V_T}{V_0+V_T},$$

$$[T]=c_0\frac{V_T-V_0}{V_T+V_0}.$$

3. Если $c_0\approx c_T$ и при этом пренебрегают изменением объема при титровании, то получают формулы (9.9)—(9.10).

За ТЭ можно выразить [A] через [T], воспользовавшись для этого константой реакции титрования K_T.

Для кислотно-основных реакций

$$K_T=[H_3O^+][OH^-]=K_w$$

и

$$pH=pK_w+\lg c_T+\lg(f-1)+\lg\frac{V_{T(ТЭ)}}{V_0+V_T}; \qquad (9.13)$$

для реакций осаждения

$$K_T=[A][B]=K_s$$

и

$$pA=pK_s+\lg c_T+\lg(f-1)+\lg\frac{V_{T(ТЭ)}}{V_0+V_T}; \qquad (9.14)$$

для реакции комплексообразования

$$K_T=\frac{[ML]}{[M][L]}=\beta$$

и

$$pM=\lg\beta+\lg(f-1)-\lg c_0+\lg c_T, \qquad (9.15)$$

поскольку за ТЭ $[ML]\approx c_0$.

В ТЭ рассчитываемый параметр определяется только константой реакции титрования, например для кислотно-основных реакций

$$pH=\tfrac{1}{2}pK_w, \qquad (9.16)$$

для осаждения

$$pA=\tfrac{1}{2}pK_s, \qquad (9.17)$$

для комплексообразования

$$pM=\tfrac{1}{2}\lg\beta-\tfrac{1}{2}\lg c_0. \qquad (9.18)$$

Билогарифмические кривые. Выражая отношение концентраций компонентов сопряженной пары через известные величины, получаем *до ТЭ*:

$$\frac{[A]}{[P]}=\frac{V_0c_0-V_Tc_T}{V_Tc_T}=\frac{1-f}{f}. \qquad (9.19)$$

Для определения параметра, меняющегося при титровании, пользуются константой соответствующей реакции. Например, в кислотно-основном титровании это константы кислотности K_a или основности K_b

$$[H^+]=K_a\frac{[HA]}{[A^-]}=K_a\frac{1-f}{f} \qquad (9.20)$$

и

$$pH=pK_a+\lg\frac{f}{1-f}. \qquad (9.21)$$

За ТЭ ветви кривых представляют собой монологарифмические кривые. При рассмотрении конкретных методов титрования мы остановимся на вычислении соответствующих параметров за ТЭ и в ТЭ.

Логарифмические кривые имеют S-образную форму (см. рис. 9.7 и 9.8). На кривых имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи

ТЭ) изменения рассчитываемого (или измеряемого) параметра. Область резкого изменения называют *скачком титрования*. Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. На величину скачка влияет ряд факторов: константа равновесия реакции, концентрация веществ, температура, ионная сила и др.

При визуальном обнаружеиии ТЭ пользуются *индикаторами*. Это вещества, окраска которых изменяется при определенном значении изменяющегося параметра. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом точка изменения окраски индикатора (*конечная точка титрования*, КТТ) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательную, если раньше). Очевидно, что для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо построение кривой титрования.

Кривую титрования можно охарактеризовать *крутизной*, которая является мерой чувствительности и точности титрования (рис. 9.9):

$$\eta = \frac{\mathrm{d}\lg[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}V} = \frac{\Delta\lg[\mathrm{A}]}{\Delta f V_{\text{ТЭ}}}, \qquad (9.22)$$

где η — индекс крутизны; $\mathrm{d}V$ — объем, пошедший на изменение $\mathrm{d}\lg[\mathrm{A}]$. Максимальное значение η имеет вблизи ТЭ. Оценивая η в каком-то интервале f, можно сравнить чувствительность и точность методов. Очевидно, что чем больше значение η, тем чувствительнее метод. Как следует из рис. 9.9, крутизна кривой *1* больше, чем кривой *2*.

В принципе для выбора индикатора нет необходимости строить всю кривую: достаточно рассчитать значение параметра на границах заданного скачка, исходя из требуемой точности определения. Однако кривые дают наглядную картину процесса.

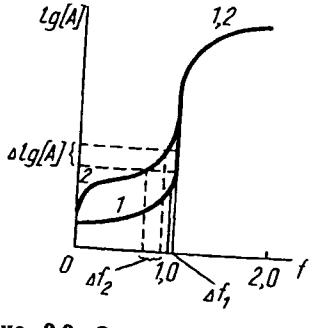


Рис. 9.9. Оценка крутизны кривых титрования

Если переменный параметр измеряют, а не рассчитывают (например, pH на pH-метре при кислотно-основном титровании или потенциал при окислительно-восстановительном титровании), то получают экспериментальные кривые.

Линейные кривые строят, откладывая по оси ординат свойство системы, прямо пропорциональное концеитрации определяемого вещества, титранта, продукта реакции или их комбинации. Таким свойством может быть электродный потенциал, светопоглощение, электрическая проводимость и т. д.

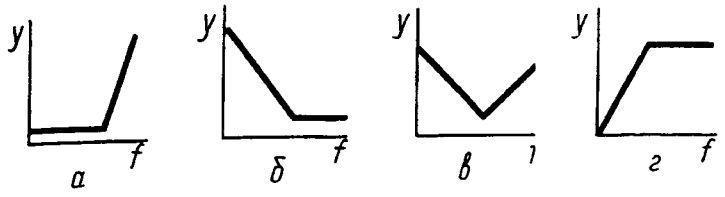


Рис. 9.10. Примеры возможных типов линейных кривых титрования:
а — сигнал обусловлен титрантом; *б* — сигнал обусловлен титруемым веществом; *в* —сигнал обусловлен и титруемым веществом и титрантом; *г* — сигнал обусловлеи продуктом взаимодействия титранта и титруемого вещества

Для реакции титрования

$$\mathrm{A} + \mathrm{T} \rightleftharpoons \mathrm{Q}_1 + \mathrm{Q}_2 + \ldots$$

свойство (обозначим его y) определяется всеми составляющими:

$$y = k_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}] + k_{\mathrm{T}}[\mathrm{T}] + k_{\mathrm{Q}_1}[\mathrm{Q}_1] + k_{\mathrm{Q}_2}[\mathrm{Q}_2] + \ldots,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Если k_{T}, k_{Q_1} и k_{Q_2} равны нулю, то y зависит только от [A]:

$$y = k_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}] = k_{\mathrm{A}} c_0 (1 - f).$$

На рис. 9.10 приведены линейные кривые титрования для разных ситуаций. Как видно, они состоят из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в точке эквивалентности. Резкий перегиб в ТЭ наблюдается, если константа равновесия реакции достаточно велика ($k \gg 10^3$). В противном случае вблизи ТЭ происходит искривление прямолинейных участков. В этом случае ТЭ находят экстраполяцией (графической или расчетной) линейных участков, достаточно удаленных от ТЭ, когда реакция практически смещена влево или вправо. Достоинством линейных кривых является простота построения: в благоприятных случаях кривую можно построить по четырем результатам измерения (двум — при $f < 1$ и двум — при $f > 1$).

Линейные кривые обычно получают экспериментально при фотометрическом (гл. 11), амперометрическом и кондуктометрическом (гл. 10), термометрическом (гл. 14) и радиометрическом (гл. 13) титровании.

9.2.4. Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит протолитическая реакция:

$$SH_2^+ + S^- \rightleftharpoons 2SH$$

в частности, в водных растворах

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Кривые титрования

В процессе титрования изменяется pH раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах pH—f (логарифмическая кривая) или $[H^+]$—f (линейная кривая). На практике второй вид кривых для кислотно-основного титрования не используется, поскольку $[H^+]$ меняется в очень широких пределах.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. *До ТЭ* значение pH определяется только ионами водорода за счет неоттитрованной сильной кислоты, поскольку другими источниками (автопротолиз воды; углекислота, поглощенная из воздуха) можно пренебречь. Для расчета pH можно пользоваться формулой (9.11):

$$pH = -\lg c_0 - \lg(1-f).$$

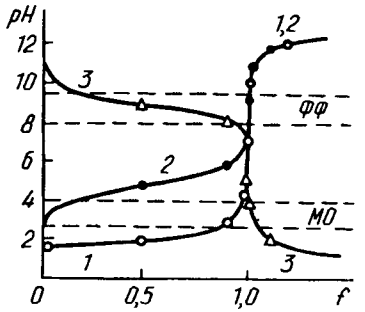
За ТЭ значение pH определяется избытком добавленного титранта — сильного основания по формуле (9.13):

$$pH = pK_w + \lg c_T + \lg(f-1).$$

В ТЭ значение pH определяется ионами водорода, поступающими за счет автопротолиза воды (если считать, что CO_2 не поглощается), по формуле (9.16).

Пример 2. Пусть 10,0 мл (V_0) 0,10 М HCl (c_0) титруют 0,10 М (c_T) NaOH. Допустим, что ионная сила близка к нулю (это, конечно, не так, ио учет ионной силы загромоздит расчеты, а влияние ее невелико; при необходимости такие расчеты можно выполнить). Пренебрежем также изменением объема. Ионы Na^+ н Cl^- ие влияют на кислотно-основное равиовесне. Составим таблицу значений pH н построим кривую титрования (рнс. 9.11).

Рис. 9.11. Кривые титрования: *1* — 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH; *2* — 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH; *3* — 0,1 М NH_3 0,1 М раствором HCl



$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета pH	Значение pH
0	HCl, H_2O	HCl	(9.11)	1,0
0,50	HCl, H_2O	HCl	То же	1,3
0,90	HCl, H_2O	HCl	»	2,0
0,99	HCl, H_2O	HCl	»	3,0
0,999	HCl, H_2O	HCl	»	4,0
1,000	H_2O	H_2O	(9.16)	7,0
1,001	NaOH, H_2O	NaOH	(9.13)	10,0
1,01	NaOH, H_2O	NaOH	То же	11,0
1,10	NaOH, H_2O	NaOH	»	12,0

Найдем зиачения pH, учитывая изменение объема [формулы (9.7) и (9.8)]:

f	0	0,90	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01	1,10
pH	1,0	2,3	3,3	4,3	7,0	9,7	10,7	11,7

Как видно, разница в зиачениях pH с учетом и без учета изменения объема, при титровании достигает 0,3 единицы pH. При большом скачке титрования ($\Delta pH = 6$—8) такая разница мало влияет иа выбор индикатора. Поэтому при расчете кривой титрования измеиением объема вполие можно пренебречь.

Индекс крутизны кривой вблизи ТЭ велик. Для f в интервале 0,999—1,001 [формула (9.22)]

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{6,0}{(1,001-0,999)\cdot 10} = 300,$$

для f от 0,99 до 1,00

$$\eta = \frac{7,0}{(1,00-0,99)\cdot 10} = 70.$$

Глядя на кривую, видим, что кривая симметрична относительно ТЭ; ТЭ совпадает с точкой нейтральности.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. В начале титрования в растворе находится только слабая кислота (другими источниками ионов водорода можно пренебречь). В растворе кислоты при степени ее диссоциации менее 5%

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_0} \quad \text{и} \quad pH = \tfrac{1}{2}(pK_a + pc_0). \qquad (9.23)$$

До ТЭ при титровании получается сопряженное основание, и раствор представляет собой буферную смесь, поэтому pH вычисляют по формуле (9.21). *В ТЭ* вся кислота оттитрована, и pH раствора определяется наличием сопряженного основания (другими источниками OH^--ионов можно пренебречь). В растворе слабого основания

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_B}\ ;\ [H^+] = K_w / \sqrt{K_b c_B} \quad \text{и} \quad pH = 14 - 1/2(pK_b + pc_B). \qquad (9.24)$$

Поскольку при титровании количество получившегося основания равно исходному количеству кислоты, пренебрегая изменением объема, можно считать, что $c_B = c_0$; с учетом разбавления

$$c_B = c_0 \cdot \frac{V_{T(ТЭ)}}{V_0 + V_T}.$$

После ТЭ основным источником OH^--ионов будет добавленное сильное основание и pH вычисляют по формуле (9.19).

Пример 3. Пусть 10,0 мл 0,10 М CH_3COOH титруют 0,10 М NaOH. Составим таблицу значений pH, сделав те же допущения, что и в примере 2 (см. рис. 9.11)

$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета pH	Значение pH
0	CH_3COOH, H_2O	CH_3COOH	(9.23)	2,9
0,50	CH_3COOH, CH_3COO^-	Буферная смесь	(9.21)	4,8
0,90	CH_3COOH, CH_3COO^-	То же	То же	5,8
0,99	CH_3COOH, CH_3COO^-	»	»	6,8
1,0	CH_3COO^-, H_2O	CH_3COO^-	(9.24)	8,9
1,01	CH_3COO^-, OH^-	OH^-	(9.13)	10,9
1,10	CH_3COO^-, OH^-	»	То же	11,9

Вблизи ТЭ ($f = 0{,}999$) вычисление pH по формуле (9.21) не дает правильного результата, поскольку концентрация сопряженной кислоты здесь очень мала и допущения, сделанные при выводе формулы для расчета pH буферной смеси, неправомерны. То же относится к расчетам вблизи начала кривой. Резкое изменение в начале кривой объясняется малой буферной емкостью смеси при малой концентрации сопряженного основания.

Индекс крутизны меньше, чем в предыдущем случае:

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{1{,}9}{(1{,}00 - 0{,}99)\cdot 10} = 19.$$

Обратите внимание на точку, в которой $f = 0{,}5$, здесь $pH = pK_a$. Это точка с максимальной буферной емкостью ($c_{HA}/c_{A^-} = 1$). Анализируя кривую, мы видим, что она несимметрична относительно ТЭ, и pH в этой точке определяется силой сопряженного основания.

Титрование слабого основания сильной кислотой. *До ТЭ* pH рассчитывают по формуле буферной смеси, где K_a — константа кислотности кислоты, сопряженной с титруемым основанием: $[H^+] = K_a \frac{f}{1-f}$.

В ТЭ источником ионов H^+ является сопряженная кислота [формула (9.23)].

За ТЭ значение pH определяется только добавленной сильной кислотой [формула (9.12)].

Так же, как и кривая титрования слабой кислоты, эта кривая несимметрична, а ТЭ не совпадает с точкой нейтральности (см. рис. 9.11).

Титрование многоосновных кислот и оснований, а также смесей кислот или оснований. В растворах многоосновных кислот (оснований), так же как и в смеси кислот (оснований), диссоциация более слабых электролитов подавлена более сильными. Поэтому при добавлении сильного основания к смеси кислот оттитровывается прежде всего сильная кислота и, только когда оставшегося количества ее не хватает для подавления диссоциации более слабой, начинается титрование последней. При этом, если последовательные константы кислотности различаются более чем в 10^4 раз, на кривых титрования наблюдаются отчетливые скачки титрования (рис. 9.12). В противном случае скачки сливаются. Степени оттитрованности в процессе титрования выражаются так:

для первого скачка

$$f = V_{T,I} / V_{ТЭ,I},$$

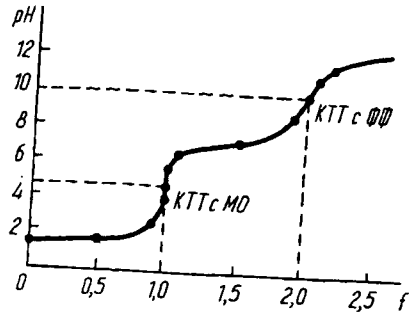


Рис. 9.12. Кривая титрования 0,1 М H_2SO_3 0,1 М раствором NaOH с индикаторами фенолфталеином (ФФ) и метиловым оранжевым (МО)

для второго скачка

$$f = 1 + V_{т,2}/V_{тэ,2},$$

для третьего скачка

$$f = 2 + V_{т,3}/V_{тэ,3}.$$

Рассуждая аналогично, можно построить кривую титрования многоосновного основания.

Факторы, влияющие на величину скачка титрования. На величину скачка влияют все факторы, от которых зависят значения pH: константа диссоциации определяемого вещества, концентрации определяемого вещества и титранта, температура, ионная сила.

Чем слабее кислота, тем выше pH в начале тнтрования и в области буферного действия. Следовательно, ветвь кривой титрования до ТЭ смещается в щелочную область. В ТЭ образуется основание тем более сильное, чем слабее исходная кислота, следовательно, pH смещается также в щелочную область. В то же время ветвь за ТЭ остается неизменной. В целом скачок уменьшается (рис. 9.13). Аналогично для оснований: чем слабее титруемое основание, тем скачок меньше и тем более он смещен в кислую область. Для кислот и оснований с $k < 5 \cdot 10^{-8}$ ТЭ сливается с началом правой ветви кривой, т. е. скачок отсутствует. Так, нельзя оттитровать в водных растворах такие вещества, как H_3BO_3 ($K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$), NH_4^+ ($K_a = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$), $C_2O_4^{2-}$ ($K_b = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$), C_5H_5N ($K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$) и т. п.

Чем меньше концентрация определяемого вещества и титранта, тем меньше скачок. Практически невозможно оттитровать сильные протолиты с $c < 10^{-4}$ М, а слабые с $c < 10^{-2}$ М.

При изменении температуры сильно изменяется константа автопротолиза воды, входящая во многие формулы расчета pH. В результате при увеличении температуры скачок уменьшается и смещается в более кислую область. Ионная сила влияет незначительно.

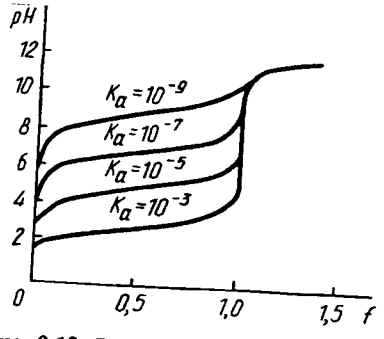


Рис. 9.13. Влияние силы кислоты на величину скачка титрования

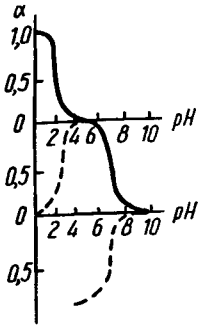


Рис. 9.14. Распределительная диаграмма H_2SO_3

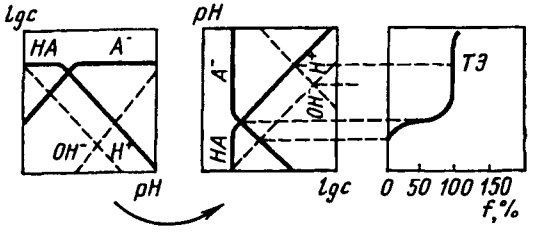


Рис. 9.15. Построение кривой титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме

Связь диаграмм состояний и кривых титрования. Сравннм кривые титрования и распределительные диаграммы (см. рнс. 5.2, 5.3). Нетрудно заметить, что координаты кривых одни и те же. Молярная доля (α) соответствует степени оттитрованности:

$$\alpha = 1 - f$$

(кроме иачального участка, где при $f = 0$ величина α не всегда равна 1, а определяется степеиью диссоциации вещества).

Распределительную диаграмму можно разбить на участки, описывающие зависимость молярных долей отдельных форм от переменного параметра. Например, диаграмму HCOOH можно разбить на кривые зависимости α_{HCOO^-} —pH и α_{HCOOH} —pH. Но ведь фактически те же зависимости использованы в кривой титрования — pH от доли $HCOO^-$ или HCOOH, выражаемой велнчиной f. Как внднo, ветвь кривой титрования до ТЭ совпадает с кривой в координатах α_{HCOOH} —pH иа распределительной диаграмме. Поэтому для построения кривой титрования достаточно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки и совместить точки, соответствующие $f = 1$ и $\alpha_{HCOOH} = 0$ (все точки на кривых совпадают, кроме точки с $f = 0$ и $\alpha_{HCOOH} = 1$).

Сопоставление распределительных диаграмм и кривых титрования полезно при титровании многоосиовных кислот. На рис. 9.14 представлена диаграмма H_2SO_3, разбитая иа участки (сравните с рис. 5.3). Сплошной линией выделена кривая титрования H_2SO_3, повернутая на 90° (сравните с рис. 9.12). Видно, что в первой ТЭ ($f = 1$) практически вся сернистая кислота перешла в HSO_3^-, во второй ТЭ — в SO_3^{2-}.

Еще проще построить кривую титрования по концентрационно-логарифмической диаграмме (для построения такой диаграммы не нужно рассчиты-

вать pH, см. разд. 5.8). Для построения кривой титрования нужно повернуть диаграмму на 90° против часовой стрелки (рис. 9.15). Характеристическая точка (в которой $pH = pK_a$) совпадает с $f = 0{,}5$. Точка пересечения вспомогательной кривой зависимости $\lg[H^+]$—pH с кривой $[\lg A]$—pH на диаграмме отвечает точке с $f = 0$ на кривой титрования (здесь $[H^+] = [A^-]$). Точка пересечения кривой $\lg[OH^-]$ с кривой $\lg[HA]$—pH отвечает $f = 1{,}00$, поскольку здесь $[HA^-] = [OH^-]$. Чтобы найти промежуточные точки, нужно провести на диаграмме прямые, параллельные оси $\lg c$. Точки пересечения этих прямых с кривой $\lg[H^+]$—pH соответствуют различным значениям f.

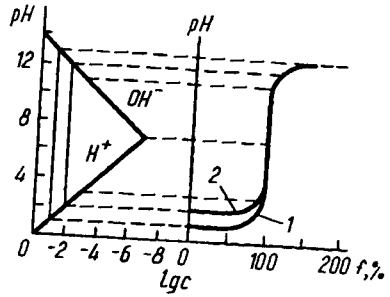


Рис. 9.16. Построение кривой титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH по концентрационно-логарифмической диаграмме:
1 — 0,1 М HCl; *2* — 0,01 М HCl

Пример 4. Пусть имеется концентрационно-логарифмическая диаграмма 0,1 М HCl (рис. 9.16). Построим кривую титрования, не прибегая к расчетам pH.

Поворачивая диаграмму на 90° против часовой стрелки, проводим прямые, параллельные оси ординат, отстоящие друг от друга на единицу $\lg c$ (сплошные прямые). Переносим точки, соответствующие различным значениям $\lg c$, на график pH—f:

$\lg c = -1$, pH 1,0, $f = 0$;

$\lg c = -2$, pH 2,0, $f = 0{,}90$;

$\lg c = -3$, pH 3,0, $f = 0{,}99$;

$\lg c = -7$, pH 7,0, $f = 1{,}0$.

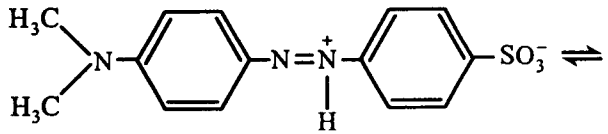
В результате получается нижняя ветвь кривой титрования. Аналогично строят верхнюю ветвь по точкам

$\lg c = -4$, pH 10,0, $f = 1{,}001$;
$\lg c = -3$, pH 11,0, $f = 1{,}01$;
$\lg c = -2$, pH 12,0, $f = 1{,}10$;
$\lg c = -1$, pH 13,0, $f = 2{,}0$.

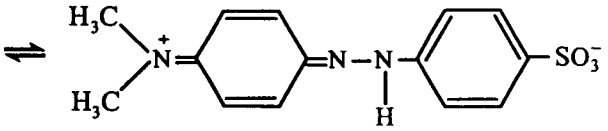
Способы обнаружения точки эквивалентности

Индикаторы. Для фиксирования конца титрования используют визуальные (титрование с индикатором, цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое титрование). Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании — это слабые органические кислоты и основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы.

Изменение окраски индикатора связано с таутомерией органических молекул, содержащих хромофор (см. разд. 6.2.7). Такие соединения обладают подвижными π-электронами, и в зависимости от распределения электроиной плотности молекуле можно приписать несколько структур; предельные структуры называются таутомерами. На распределение электронной плотности влияет наличие ауксохромных групп (например, NH_2^-, OH^- и т. п.). Ауксохромы связаны с ненасыщенным углеродным скелетом хромофора так, что положение двойных связей изменяется. Разность энергий основного и возбужденного (под действием света) состояний таких веществ мала, поэтому молекула поглощает свет в видимой части спектра, и вещество имеет определенную окраску. Например, метиловый оранжевый в щелочной среде окрашен в желтый цвет (хромофор –N=N–). В кислой среде азот, содержащий неподеленную пару электронов, протонируется, при этом образуется сопряженная система таутомеров

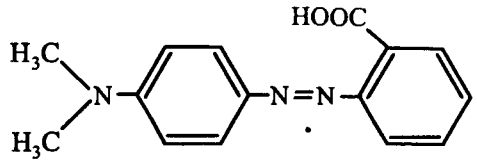


I

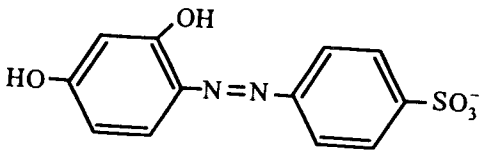


II

Цепь сопряжения в таутомере II, а следовательно, и подвижность π-электронов увеличивается, в результате энергия возбуждения молекулы уменьшается и свет поглощается в красной области спектра. Метиловый оранжевый — двухцветный индикатор. Он относится к классу *азоиндикаторов*, имеющих в кислой среде красную, а в щелочной среде желтую окраску. Сюда относятся также метиловый красный



и тропеолин О



Однако существуют соединения, не содержащие хромофоров, у которых под влиянием среды структура изменяется так, что появляются хромофорные группы. Таковы *фталеины*. Например, фенолфталеин в кислой среде бесцветен. В щелочной среде в результате перераспределения электронной плотности в его молекуле образуется хиноидиая структура (хромофор), находящаяся в равиовесии со своей таутомерной формой. Вещество приобретает красную окраску.

Группу индикаторов, схожую с фталеинами, составляют *сульфофталеины*: бромкрезоловый зеленый, феноловый красный, тимоловый синий и другие соединения. Например, в растворе фенолового красного в равновесии находятся красиая и желтая формы.

Отдельную группу составляют *трифенилметановые красители*: кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый и др.

Известно большое число разных кислотно-основных индикаторов, сведения о которых есть в литературе (табл. 9.6).

Таблица 9.6. **Кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	Область pH перехода окраски	pK_a ($I = 0$)	Изменение окраски
Метиловый фнолетовый	0—1,8	—	Желтая — фнолетовая
Тимоловый синий	1,2—2,8	1,65	Красная — желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	3,36	Красная — желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9—5,4	4,90	Желтая — синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	5,00	Красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	7,3	Желтая — синяя
Феиоловый красный	6,4—8,2	8,00	Желтая — красная
Тимоловый синий	8,0—9,6	9,20	Желтая — синяя
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,53	Бесцветная — красная
Тимолфталеин	9,3—10,5	9,6	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый	9,7—10,8	—	Желтая — красная

Схематически (опуская промежуточные формы) равновесие в растворе индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

Из коистаиты кислотиости индикатора, преиебрегая влиянием ионной силы и побочиыми взаимодействиями, получаем

$$[H^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

и

$$pH = pK_a - \lg[HIn]/[In^-].$$

Человеческий глаз воспринимает окраску одной из форм при определенной концентрации ее в растворе. Для двухцветного индикатора присутствие одной из форм заметно, если концентрация ее в несколько раз превышает коицентрацию другой формы. Пусть глаз замечает форму In^- при $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geqslant \frac{10}{1}$ и форму HIn при $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leqslant \frac{1}{10}$. Тогда в интервале pH от $(pK_a - \lg\frac{10}{1})$ до $(pK_a + \lg\frac{10}{1})$ глаз будет видеть смешанную окраску обеих форм, а за пределами этого иитервала — чистую окраску одной из форм. Этот интервал иазывают интервалом перехода окраски индикатора:

$$\Delta pH = pK_a \pm 1. \qquad (9.25)$$

Очевидио, что, если глаз улавливает окраску одной из форм на фоне другой при большем или меньшем соотношении, ΔpH будет другим. Иидикатор тем ценнее, чем меньше интервал pH.

Для одноцветных индикаторов при измеиении pH нарастает или уменьшается концентрация их окрашеиной формы. При определенной коицентрации глаз замечает появление или исчезновение окраски. Пусть окрашенная форма In^-. Тогда pH, при котором появляется окраска, можно выразить так:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[In^-]_{min}}{c_{HIn} - [In^-]_{min}}.$$

Как видио, pH появления окраски завнсит от концентрации индикатора в растворе.

К индикаторам предъявляют ряд требований.

1. Индикатор должен обладать высоким светопоглощением, чтобы окраска даже его небольшого количества была заметна для глаза. Большая концентрация индикатора может привести к расходу иа него титранта.

2. Переход окраски должеи быть контрастным.

3. Область перехода окраски должна быть как можио у́же.

Середина области перехода окраски индикатора (при этом $pH = pK_a$) называется показателем индикатора (pT) и фактически отождествляется с конечной точкой титрования. Выбирают индикатор для титрования так, чтобы область перехода входила в скачок титрования (см. рис. 9.11, 9.12). Границы скачка титрования определяются заданной точностью (см. рис. 9.8). Чем жестче требования к точности титрования, тем уже скачок, тем более ограничен выбор индикатора.

Для сужения области перехода окраски и увеличения коитрастности применяют *смешанные индикаторы*, которые составляют из индикатора и красителя. При определенном значении pH цвет красителя является дополнительным к цвету индикатора — в результате в этой точке окраска будет серой, а переход от окрашенного раствора к серому — коитрастным.

На область перехода окраски индикатора (положение и интервал) влияют все факторы, от которых зависит константа равновесия (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), а также концентрация индикатора.

Иоиная сила по-разному влияет на индикаторы разиых групп в зависимости от того, заряженной или незаряженной является кислотиая или щелочная форма:

$$HIn^+ \rightleftharpoons H^+ + In \qquad pK' = pK + 0{,}5\sqrt{I},$$

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^- \qquad pK' = pK - 0{,}5\sqrt{I},$$

$$HIn^- \rightleftharpoons H^+ + In^{2-} \qquad pK' = pK - 1{,}5\sqrt{I},$$

где $pK' = pK + \lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn}}$; γ_{H^+} принимается равиым единице.

Для сульфофталеииов эта погрешность велика, для азоиндикаторов — мала. При иебольших значениях ионной силы цвиттер-ионы, которые образует молекула в кислой среде (например, метиловый оранжевый), ведут себя как нейтральные молекулы.

Интервал перехода окраски индикатора смещается при иагревании: иезиачительно — у сульфофталеинов и фталеинов (индикаторов-кислот), существенно — у азоиидикаторов и других индикаторов-осиоваиий. Это связано с увеличением K_w. Область перехода окраски метилового ораижевого, тропеолина и других смещается в кислую область: иапример у метилового ораижевого от 3,1—4,4 при 20 °С до 2,5—3,7 при 100 °С.

Отметим влияние углекислого газа и веществ, образующих коллоидные системы. За счет углекислого газа pH водного раствора умеиьшается, поэтому все индикаторы с $pT > 4$ чувствительиы к CO_2. На свойства иидикаторов сильио влияет присутствие веществ, состоящих из макромолекул, например белков, образующих коллоидные системы. Во-первых, иаблюдается взаимодействие кислотиых и осиовных групп белков и индикаторов, во-вторых, индикаторы адсорбируются иа поверхности коллоидных частиц (индикаторы-осиования — на отрицательно заряжеииых и иидикаторы-кислоты — на положнтельно заряженых).

Погрешиость за счет присутствия коллоидных систем называют *белковой ошибкой* титрования.

Погрешности титрования

При титровании возможны случайные и систематические погрешности (ПТ). Случайные погрешности связаны с измерением объема и массы навески, систематические — с несовпадением ТЭ и конца титрования.

Случайные погрешности обрабатываются по законам математической статистики (см. гл. 2). Они тем меньше, чем больше индекс крутизны кривой титрования, поскольку стандартное отклонение объема титранта s_T связано с крутизной (см. рис. 9.10) соотношением

$$s(V) = s(\text{pH})/\eta,$$

где $s(V)$ — стандартное отклонение объема в конечной точке титрования.

Индекс крутизны при титровании слабых электролитов меньше, чем при титровании сильных, поэтому случайные погрешности в последнем случае имеют меньшие значения.

Систематические погрешности могут быть положительными (перетитровывание) и отрицательными (недотитровывание).

Для оценки систематической погрешности можно воспользоваться графическим и расчетным способами. *Графический способ* является лишь ориентировочным. Опустим перпендикуляр из точки с ординатой pT на ось абсцисс. Отрезок между полученным значением f и f в ТЭ и есть погрешность титрования.

При *расчетном способе* погрешность, равную ПТ $= f - 1$, вычисляют, используя формулы (9.7)—(9.21), связывающие pH и f. При недотитровывании сильных кислот, для которых

$$[H^+] = c_0(1 - f),$$

$$\text{ПТ} = -\frac{[H^+]}{c_0} = -\frac{10^{-pT}}{c_0}, \qquad (9.26)$$

а с учетом изменения объема

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-pT}(V_0 + V_T)}{c_0 V_0}.$$

При недотитровывании сильных оснований, для которых $[OH^-] = c_0(1 - f)$,

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-(14-pT)}}{c_0}, \qquad (9.27)$$

а с учетом изменения объема

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-(14-\text{pT})}(V_0 + V_\text{T})}{c_0 V_0}.$$

При перетитровывании сильных кислот в растворе присутствует избыток сильного основания и ПТ рассчитывают формуле

$$\text{ПТ} = f - 1 = \frac{10^{-(14-\text{pT})}(V_0 + V_\text{T})}{c_0 V_0}. \qquad (9.28)$$

А при перетнтровывании сильного основания в растворе присутствует избыток сильной кислоты, и ПТ рассчитывают по формуле

$$\text{ПТ} = \frac{10^{-\text{pT}}(V_0 + V_\text{T})}{c_0 V_0}. \qquad (9.29)$$

При недотитровывании слабых кислот

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}} = K_a(1-f)/f,$$

$$\text{ПТ} = f - 1 = -\frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}]+[\text{A}]} = -\frac{10^{-\text{pT}}}{K_a + 10^{-\text{pT}}}. \qquad (9.30)$$

При недотитровывании слабых оснований

$$\text{ПТ} = f - 1 = -\frac{[\text{B}]}{[\text{B}]+[\text{HB}^+]} = -\frac{10^{-(14-\text{pT})}}{K_b + 10^{-(14-\text{pT})}}. \qquad (9.31)$$

При перетитровыванин слабых кислот или оснований в растворе присутствует сильное основание или сильная кислота соответственно, и для расчета ПТ пригодны формулы (9.26) и (9.27).

Пример 5. При титровании 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым, нмеющим pT = 4,0, получаем

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-4}\cdot 2}{0{,}1} = -2\cdot 10^{-3}, \text{ или } -0{,}2\%.$$

При титрованни с фенолфталеином (pT = 9,0)

$$\text{ПТ} = \frac{10^{-(14-9)}}{0{,}1}\cdot 2 = 2\cdot 10^{-4}, \text{ или } 0{,}02\%.$$

Пусть титруют 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH с феноловым красным (pT = 7,3). В ТЭ pH = 8,3, следовательно, раствор будет недотитроваи ($K_a = 1{,}8\cdot 10^{-5}$):

$$\text{ПТ} = -\frac{10^{-7,3}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = -2{,}8\cdot 10^{-3}, \text{ или } -0{,}28\%.$$

Для снижения систематической погрешности рекомендуется использовать *контрольный раствор* (называемый также холостым, или свидетелем). Человеческий глаз лучше сравнивает окраски, чем оценивает их. Поэтому можно заранее приготовить раствор с такой же окраской, как в КТТ, и титровать исследуемый раствор до этой окраски. Для этого берут воду в объеме, который ожидается в конце титрования, добавляют индикатор и каплю титранта.

Практическое применение кислотно-основного титрования

Стандартные растворы. Вторичными стандартными растворами обычно служат растворы HCl и NaOH. Раствор HCl довольно устойчив. Гидроксид натрия поглощает CO_2 из атмосферы, поэтому раствор NaOH предохраняют с помощью трубочки, заполненной CaO или натронной известью. Для приготовления раствора, не содержащего CO_3^{2-}, рекомендуют несколько приемов: добавление небольшого количества $BaCl_2$; разбавление прокипяченной водой концентрированного раствора NaOH, в котором Na_2CO_3 плохо растворим; растворение металлического натрия в этаноле и др. Концентрацию кислот устанавливают по первичным стандартным веществам — основаниям, щелочей — по первичным стандартным веществам — кислотам (табл. 9.7).

Стандартный раствор NaOH можно приготовить также ионообменным методом, пропуская через анионообменник раствор NaCl точной концентрации.

Имея стандартные растворы HCl и NaOH, можно определять с погрешностью до 0,1% массу веществ, прямо или косвенно участвующих в протолитических реакциях. Приведем несколько примеров, ставших классическими.

Определение азота. В какой бы степени окисления азот не был в исследуемом образце, его предварительно переводят в степень окисления –3. Нитраты и нитриты восстанавливают металлами (например, цинком в кислой среде) или сплавом Деварда (сплав Cu, Al и Zn) в щелочной среде:

$$3\text{NO}_3^- + 8\text{Al} + 5\text{OH}^- + 18\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{NH}_3 + 8\text{Al(OH)}_4^-$$

Для разложения органических соединений применяют *метод Кьельдаля.* Образец, содержащий азот в виде амино-, амидо-, нитро-, нитрозо-, азо-, азокси-групп, окисляют концентрированной серной кислотой, иногда с катализатором (соли ртути). В процессе окисления органической

Таблица 9.7. **Стандартные вещества в кислотно-основном титровании**

Вещество	Реакции	Индикатор	Эквивалент	Молярная масса эквивалента, г·моль$^{-1}$	Примечания. Условия подготовки
Карбонат натрия Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$ $Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$	Фенолфталеин Метиловый оранжевый	Na_2CO_3 $\frac{1}{2}Na_2CO_3$	106,00 53,00	Прокаливание при 260 °С
Тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaB(OH)_4 + 2B(OH)_3$ $NaB(OH)_4 + HCl = B(OH)_3 + NaCl + H_2O$	То же	$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$	190,7	Высушивание на воздухе перелопачиванием
Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$	$Na_2C_2O_4 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO$	»	$Na_2C_2O_4$	134,00	Прокаливание до Na_2CO_3
Иодат калия KIO_3	(титруют образовавшийся Na_2CO_3) $KIO_3 + 5KI + 6HCl =$ $= 3I_2 + 3H_2O + 6KCl$	Метиловый оранжевый	$\frac{1}{2}Na_2C_2O_4$ $\frac{1}{6}KIO_3$	67,00 35,67	В присутствии $Na_2S_2O_3$
Бензойная кислота C_6H_5COOH	$C_6H_5COOH + NaOH =$ $C_6H_5COONa + H_2O$	Фенолфталеин	C_6H_5COOH	122,12	Спиртовой раствор
Бифталат калия $KHC_8H_4O_4$	$KHC_8H_4O_4 + NaOH =$ $= KNaC_8H_4O_4 + H_2O$	То же	$KHC_8H_4O_4$	204,23	—
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	$H_2C_2O_4 + 2NaOH =$ $= Na_2C_2O_4 + 2H_2O$	»	$\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \times 2H_2O$	63,03	Высушивание на воздухе

части образца азот восстанавливается до иона аммония. Условия процесса зависят от вида органической молекулы: амины и амиды разлагаются легко, другие соединения требуют длительного нагревания в запаянных тугоплавких ампулах.

После разложения образца (органического или неорганического) к нему добавляют щелочь и отгоняют аммиак, поглощая его стандартным раствором HCl или H_3BO_3 (рис. 9.17).

Рис. 9.17. Прибор для отгоики аммиака: *1* — колба Кьельдаля; *2* — ловушка; *3* — холодильиик; *4* — аллоиж; *5* —приемник

В первом случае в приемнике *5* получается смесь NH_4^+ и непрореагировавшей HCl. Задача сводится к титрованию сильной кислоты в присутствии очень слабой. Индикатор должен иметь переход окраски в слабокислой среде, обусловленной присутствием в ТЭ кислоты NH_4^+ (подходит метиловый оранжевый). При поглощении аммиака борной кислотой в колбе получается смесь NH_4^+, $B(OH)_4^-$ и H_3BO_3. Борат-ион оттитровывают раствором HCl с индикатором, изменяющим окраску в кислой среде, поскольку в точке эквивалентности присутствуют слабые кислоты. Таким образом, в первом случае используют метод обратного титрования, а во втором — заместительного, и содержание азота рассчитывают, как описано в разд. 9.2.1.

Для определения азота в солях аммония можно использовать также косвенный (формальдегидный) метод, основанный на реакции

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O$$

Сильную кислоту, образовавшуюся в количестве, эквивалентном азоту, оттитровывают раствором NaOH с фенолфталеином.

Определение карбонат-, гидрокарбонат- и гидроксид-ионов в смеси. Одновременно в растворе могут находиться ионы CO_3^{2-} и OH^- или CO_3^{2-} и HCO_3^-. Доля того или иного иона зависит от pH раствора (см. гл. 5). Задача сводится к титрованию двух основанний разной силы.

При титровании смеси CO_3^{2-} и HCO_3^- на кривой титрования имеются два скачка, поскольку $K^b_{CO_3^{2-}} / K^b_{HCO_3^-} = 2 \cdot 10^{-4} / 2{,}2 \cdot 10^{-8} \approx 10^4$ (рис. 9.18).

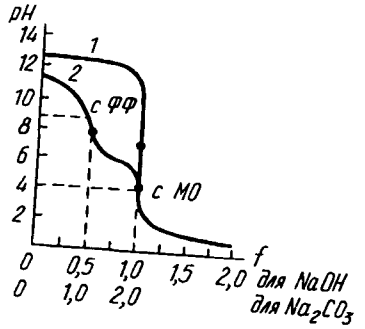


Рис. 9.18. Кривые титрования NaOH (*1*) и Na_2CO_3 (*2*) раствором HCl

Если тнтровать смесь раствором HCl с фенолфталеином до обесцвечивания (V_1), то ион CO_3^{2-} будет оттитрован до HCO_3^- ($f_{экв}(CO_3^{2-}) = 1$):

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{c_{HCl} V_1}{V_{смеси}}.$$

Если тнтровать смесь с метиловым оранжевым, то будет оттитрован весь CO_3^{2-} и весь HCO_3^- до H_2CO_3. В таком случае на титрование CO_3^{2-} пойдет объем HCl в два раза больший, чем на титрование с фенолфталеином, следовательно, на титрование HCO_3^- пойдет ($V_2 - 2V_1$) и

$$c(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl}(V_2 - 2V_1)}{V_{смеси}}.$$

Можно титровать отдельные аликвоты или, оттитровав смесь с фенолфталеином, добавить метиловый оранжевый и продолжить титрование (V_3). Тогда

$$c(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl}(V_3 - V_1)}{V_{смеси}}.$$

При титровании смеси ионов OH^- и CO_3^{2-} с фенолфталеином оттитровываются оба иона: OH^- до H_2O и CO_3^{2-} до HCO_3^-, а с метиловым оранжевым OH^- до H_2O и CO_3^{2-} до H_2CO_3. Следовательно, разница в объемах HCl при титровании с двумя индикаторами соответствует дотитровыванию HCO_3^- до H_2CO_3. Поэтому сначала смесь титруют с фенолфталеином до обесцвечивания (V_1), а затем добавляют метиловый оранжевый и продолжают титрование (V_2). Тогда

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{c_{HCl} 2V_2}{V_{смеси}}$$

и

$$c(OH^-) = \frac{c_{HCl}(V_1 - V_2)}{V_{смеси}}.$$

Титрование смесей ионов с двумя индикаторами называют методом Уордера. Другой прием (метод Винклера) основан на осаждении в аликвоте карбонат-иона в виде карбоната бария и титровании оставшегося OH^--иона с фенолфталеином. В другой аликвоте оттитровывают оба иона с метиловым оранжевым.

Определение бора. Борная кислота H_3BO_3 слишком слаба для прямого титрования ($K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$). При ее определении в раствор добавляют высокомолекулярный спирт (маннит, глицерин), в результате чего образуется комплексное соединение — более сильная одноосновная кислота (например, для маннитборной кислоты $K_a = 5 \cdot 10^{-6}$), которое также можно оттитровать NaOH (с фенолфталеином).

Титрование в неводных средах

Мы уже описали ряд приемов определения очень слабых кислот и оснований (с $K < 10^{-8}$) и смесей электролитов с близкими константами ($K_n / K_{n+1} < 10^4$). Это метод обратного титрования, метод замещения, усиление кислотных свойств вследствие комплексообразования и др. Используют также метод, основанный на усилении или ослаблении донорно-акцепторной способности кислот или оснований в неводных или смешанных водно-органических средах. Вспомним, что кислотные свойства усиливаются в протофильных растворителях и подавляются в протогенных (см. разд. 6.1.3). Аналогично, основные свойства усиливаются в протогенных и ослабляются в протофильных растворителях. Таким образом, путь выбора растворителя, казалось бы, понятен. Действительно, константу равновесия реакции титрования (например, кислоты основанием)

$$HA + S^- \rightleftharpoons A^- + HS$$

можно выразить следующим образом:

$$K_{равн} = \frac{K_{a,HS}}{K_{HS}},$$

где $K_{a,HS}$ — константа кислотности HA в растворителе HS; $K_{a,HS}$ — константа автопротолиза.

Как видно, $K_{равн}$ при титровании прямо зависит от $K_{a,HS}$. Однако она зависит также от константы автопротолиза растворителя, поэтому эффект усиления донорной способности кислоты может быть сведен к минимуму в растворителях с большой константой автопротолиза. Нельзя забывать также о влиянии диэлектрической проницаемости, особенно при

титровании незаряженных протолитов. Поэтому выбор растворителя для титрования в каждом конкретном случае решается с учетом всех перечисленных факторов, а также дополнительных обстоятельств, таких, как растворимость реагентов и продуктов в данном растворителе, возможность фиксирования ТЭ, токсичность и др.

Для титрования слабых кислот рекомендуют основные растворители — этилендиамин, бутиламин, пиридин, диметилформамид, смесь метанола с бензолом, третичный бутанол (другие спирты обладают довольно сильными кислотными свойствами). Титрантом должно служить основание, достаточно сильное в данном растворителе. Самым сильным основанием в растворителе является ион лиата, следовательно, в качестве титранта следует брать раствор соли лиата, например метилат натрия в метаноле. На практике это не всегда удается. Например, натриевая соль этилендиамина плохо растворима в этилендиамине. Наиболее часто используют гидроксид тетрабутиламмония $(C_4H_9)_4NOH$, хорошо диссоциирующий и растворимый во многих растворителях.

Для титрования слабых оснований можно воспользоваться растворителями с кислотными свойствами. Наиболее часто используемым растворителем является ледяная (безводная) уксусная кислота. Титрантом служит хлорная кислота в уксусной кислоте или диоксане (часто с добавкой уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ для связывания примеси H_2O). В ледяной CH_3COOH титруют не только основания, но и амфотерные соединения, например аминокислоты, так как диссоциация по кислотному типу у них подавляется.

И кислоты и основания можно успешно титровать в универсальных инертных растворителях, таких, как метилизобутилкетон и метилэтилкетон. Такие растворители неспособны к автопротолизу и не участвуют в переносе протона. В инертных растворителях проявляется дифференцирующий эффект, что позволяет раздельно титровать вещества с близкими константами. Титрантами служат гидроксид тетрабутиламмония, метилат натрия и т. п.

Для фиксирования ТЭ применяют визуальные методы (табл. 9.8), но главным образом потенциометрическое титрование. Интервалы перехода окраски цветных индикаторов сильно изменяются в неводных средах (табл. 9.9), и хотя в принципе многие индикаторы можно применять для обнаружения ТЭ, обычно предпочитают потенциометрический метод со стеклянным (или сурьмяным) электродом, теория которого хорошо разработана.

Для раздельного определения веществ в смеси рекомендуют также титрование в смешанных средах: вода — ацетон, вода — этанол. Диэлектрическая проницаемость смеси меньше, чем воды, вследствие чего сила электролитов уменьшается и возможно титрование электролита, сильного в воде и все еще сильного в смешанном растворителе, в присутствии более слабого, например соляной кислоты в присутствии уксусной.

Таблица 9.8. **Цветные индикаторы для неводных сред**

Титруемое вещество	Растворитель	Иидикаторы	Измеиеиие окраски
Осиование	Уксусиая кислота (безводная), ацетоиитрил, диметилформамид	Метиловый фиолетовый	Фиолетовый — сиие-зелеиый
		Метиловый красиый	Фиолетовый — сиие-зеленый
Кислота	Беизол, $CHCl_3$, спирты	Феиолфталеии, тимолфталеии, тимоловый сиий	Желтый — сиий
	Этилеидиамин, диметилформамид	*о*-Нитроанилии	Желтый — ораижевый

Таблица 9.9. **Область pH перехода окраски индикаторов в неводных средах**

Индикатор	Растворитель	Область pH перехода окраски
Метиловый оранжевый	Вода	3,1—4,4
	Ацетон	1,0—2,7
Метиловый красный	Вода	4,4—6,2
	Ацетои	1,7—3,7
Бромкрезоловый зелеиый	Вода	3,8—5,4
	Ацетои	8,3—9,8
Бромтимоловый сиий	Вода	6,0—7,6
	Ацетои	11,4—12,8

9.2.5. Комплексометрия. Комплексоиометряческое титроваиие

Комплексометрия осиована иа реакциях образования комплексов. Среди реакций с участием иеорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов иекоторых тяжелых металлов (никель, кобальт, цинк). На образовании этих комплексов основаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

Известно миого моиодентатных неорганических и органических лигандов, однако их примеиению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

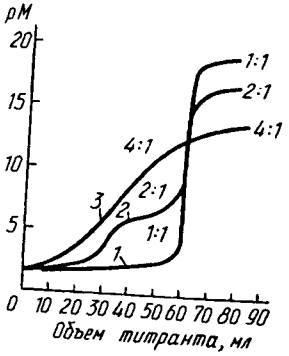


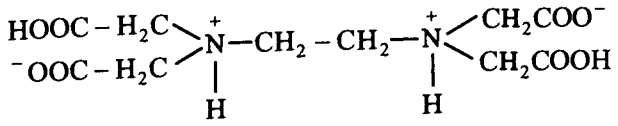
Рис. 9.19. Кривые титрования ионов металла тетрадентатным (*1*), бидентатным (*2*) и монодентатным (*3*) лигандами

Многие же полидентатные лиганды реагируют с ионами металлов в простом стехиометрическом соотношении (чаще всего 1:1). На рис. 9.19 приведены кривые титрования ионов металла тетрадентатным, бидентатным и монодентатным лигандами, каждый из которых образует комплексы с общей константой устойчивости 10^{20}. Из рисунка видно, что максимальное изменение pM вблизи ТЭ на кривой титрования наблюдается в случае тетрадентатного лиганда, когда образуется комплекс с соотношением компонентов 1:1. Вполне удовлетворительно проходит титрование с бидентатным лигандом, если образуется комплекс ML_2 с соотношением ступенчатых констант устойчивости $K_1/K_2 = 10^4$. В случае титрования монодентатным лигандом с образованием комплекса ML_4 ($K_1 = 10^8$; $K_2 = 10^6$; $K_3 = 10^4$ и $K_4 = 10^2$) скачок на кривой титрования практически не наблюдается, и определение ионов металлов таким титрованием невозможно.

Титрование с использованием комплексонов (полидентатных органических реагентов) называют *комплексонометрией*. Начало применению комплексонов как аналитических органических реагентов положили Г. Шварценбах с сотр. (1945). К комплексонам Г. Шварценбах отнес группу полиаминополиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты — $N(CH_2COOH)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами.

Сейчас известно большое число сходных соединений, в которых вместо алкилкарбоксильных групп введены другие кислотные группы — алкилфосфоновые, алкиларсоновые, алкилсульфоновые и др. Все они объединяются под общим названием комплексоны. Вот некоторые из них: тридентатные — иминодиуксусная кислота; тетрадентатные — нитрилтриуксусная, нитрилтриметиленфосфоновая кислоты; пентадентатные — N-этилэтилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота; гексадентатные — этилендиаминтетрауксусная, *о*-фенилендиаминтетрауксусная, *о*-фенилендиамин-N,N-бис(диметиленфосфоновая) кислоты; гептадентатные — 2-гидрокси-1,3-диаминопропилен-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота; октадентатные — диэтилентриаминпентауксусная кислота.

Наиболее часто применяют *этилендиаминтетрауксусную кислоту* (ЭДТУ):



Анион ее обычно обозначают символом Y (с соответствующим зарядом и степенью протонирования). На практике используют хорошо растворимую ее динатриевую соль $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (ЭДТА).

Этилендиаминтетрауксусная кислота

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y) — белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде; так, при 20 °С растворимость ее всего лишь 28,3 мг в 100 мл. Растворимость H_4Y минимальна при pH 1,6—1,8. При повышении и понижении концентрации ионов водорода растворимость растет. Высокая растворимость H_4Y в минеральных кислотах объясняется образованием протонированных форм H_5Y^+ и H_6Y^{2+}. Протонирование аниона Y^{4-} и распределение различных протонированных форм в зависимости от pH удобно представить в виде диаграммы распределения (рис. 9.20).

Константы кислотной диссоциации иона H_6Y^{2+} равны: $pK_{a,1} = 0{,}9$; $pK_{a,2} = 1{,}6$; $pK_{a,3} = 2{,}0$; $pK_{a,4} = 2{,}67$; $pK_{a,5} = 6{,}16$ и $pK_{a,6} = 10{,}26$.

Формы H_2Y^{2-} и H_4Y имеют бетаиновое (цвиттер-ионное) строение, для которого характерно образование хелатных циклов с участием протонов. Протоны, локализованные на атомах азота, образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами кислорода ацетатных фрагментов. Формирование циклов происходит и в монопротонированном анионе HY^{3-}, при этом водородные связи с обоими атомами азота выравниваются.

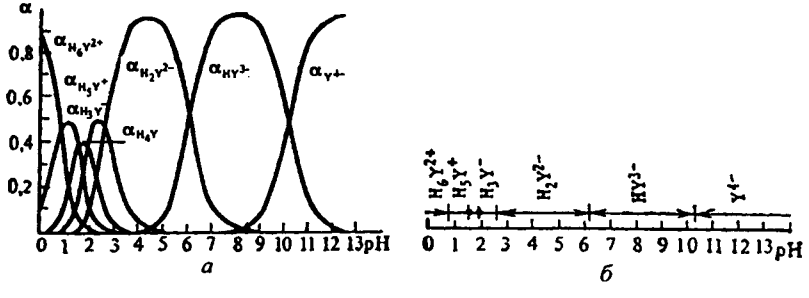


Рис. 9.20. Состояние этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах: *а* — зависимость молярных долей отдельных форм от pH раствора; *б* — диаграмма областей преобладания отдельных форм ЭДТУ

На рис. 9.20 показаны области преобладания каждой формы ЭДТУ. Для форм H_2Y^{2-}, HY^{3-} и Y^{4-} области pH их доминирования наиболее широкие.

Дигидрат $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ относительно хорошо растворим в воде: 108 г/л при 22 °С. При необходимости его можно получить в чистом виде и после высушивания в течение нескольких дней при 80 °С и относительной влажности 50% можно использовать в качестве первичного стандартного вещества. В большинстве случаев для приготовления рабочего раствора ЭДТА используют продажный препарат. Концентрацию раствора проверяют по стандартным растворам цинка (II) или висмута (III), приготовленным растворением соответствующих металлов в соляной кислоте.

Комплексы с ЭДТА

Высокая устойчивость комплексов с ЭДТА обусловлена наличием в молекуле ЭДТА шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода, посредством которых молекула ЭДТА связана с ионом металла с образованием симметричной малонапряженной структуры, в которой реализуются несколько пятичленных циклов (рис. 9.21). Поэтому в моноядерных комплексонатах ЭДТА проявляет себя обычно как шестидентатный лиганд и образует октаэдрические комплексы преимущественно состава $MY^{(n-4)+}$. Наряду с образованием комплексов $MY^{(n-4)+}$ в исключительных случаях (Th, Ln) наблюдается образование комплексов состава $MY_2^{(n-8)+}$. Однако энергия связывания второго иона Y^{4-} всегда мала по сравнению с энергией связывания первого иона. Например, для комплекса ThY_2 $\lg K_1 = 23{,}2$, тогда как $\lg K_2 = 12$ (т. е. образование комплекса ThY_2^{4-} в комплексонометрии не имеет значения). Комплексы в сильнокислой среде могут присоединять протоны ($MHY^{(n-3)+}$), а в щелочном растворе — гидроксогруппы ($M(OH)Y^{(n-1-4)+}$). При этом протон присоединяется к карбоксильной группе, а OH^--ион либо вытесняет из внутренней сферы иона металла карбоксильную группу, либо дополнительно присоединяется к иону металла и, таким образом, координационное число последнего повышается. Так, ионы Al (III), Fe (III), Bi (III), Ga (III), In (III), Th (IV) присоединяют гидроксогруппу уже в слабокислой и нейтральной средах. В комплексах Al (III) и Ga (III) гидроксид вытесняет из внутренней координационной сферы металла одну из ацетатных групп лиганда. В случаях In (III), Tl (III), Th (IV), способных проявлять координационные числа больше 6, гидроксид может замещать молекулы внутрисферной воды.

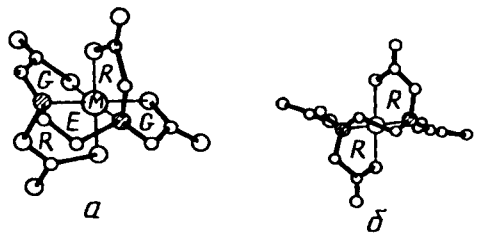


Рис. 9.21. Октаэдрический комплекс MY^{n-}: *а* — общий вид; *б* — проекция вдоль плоскости этилендиаминного цикла (E этилендиаминный, R — глицинатный и G — глицинатный циклы отмечены соответственно символами E, R, G. Атомы азота заштрихованы)

Протонирование комплексонатов обычно приводит к снижению дентатности ЭДТА, например в комплексонате галлия $GaHY \cdot H_2O$ — ЭДТА пентадентатна, а в комплексонате платины $PtH_4YCl_2 \cdot 5H_2O$ — бидентатна.

В общем виде образование комплексонатов с ЭДТА состава $MY^{(n-4)+}$ можно описать реакцией

$$ML_q^{(n-ql)+} + H_iY^{(4-i)-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + qL^{l-} + iH^+ \qquad (9.32)$$

где L — молекула растворителя или вспомогательный лиганд.

Влияние концентрации ионов водорода и образования комплексов с вспомогательными лигандами L можно количественно оценить с помощью соответствующих величин α — молярных долей незакомплексованных ионов Y^{4-} или M^{n+}. Молярную долю ($\alpha_{Y^{4-}}$) для иона Y^{4-} рассчитывают по уравнению (см. разд. 5.6)

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{c'_Y} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}\cdot\ldots\cdot K_{a,6}}{\prod_1^6 K_{a,i} + [H^+]\prod_1^5 K_{a,i} + [H^+]^2\prod_1^4 K_{a,i} + \ldots + [H^+]^5 K_{a,1} + [H^+]^6}, \qquad (9.33)$$

где c'_Y — общая концентрация незакомплексованной ЭДТА, которая равна сумме равновесных концентраций всех форм ЭДТА:

$$c'_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]. \qquad (9.34)$$

В табл. 9.10 представлены величины $\alpha_{Y^{4-}}$ для некоторых значений pH, рассчитанные по уравнению (9.33). С помощью $\alpha_{Y^{4-}}$ вычисляют условную константу устойчивости комплекса $MY^{(n-4)+}$ при различных значениях pH:

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M]\alpha_{Y^{4-}}c'_Y} = \beta'_{MY}\frac{1}{\alpha_{Y^{4-}}};\ \beta'_{MY} = \beta_{MY}\alpha_{Y^{4-}}. \qquad (9.35)$$

Таблица 9.10. **Значения $\alpha_{Y^{4-}}$ для ЭДТА в растворах с различными pH**

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$2{,}1\cdot10^{-18}$	7,0	$4{,}8\cdot10^{-4}$
2,0	$3{,}7\cdot10^{-14}$	8,0	$5{,}4\cdot10^{-3}$
3,0	$2{,}5\cdot10^{-11}$	9,0	$5{,}2\cdot10^{-2}$
4,0	$3{,}6\cdot10^{-9}$	10,0	$3{,}5\cdot10^{-1}$
5,0	$3{,}5\cdot10^{-7}$	11,0	$8{,}5\cdot10^{-1}$
6,0	$2{,}2\cdot10^{-5}$	12,0	$9{,}8\cdot10^{-1}$

Определяемый металл часто присутствует в титруемом растворе не только в виде свободного иона M^{n+} или комплекса с ЭДТА $MY^{(n-4)+}$, но и в виде комплексов с компонентами буферного раствора или гидроксид-ионами. Так, при титровании многовалентных элементов даже в кислой среде могут образовываться гидроксокомплексы. Для предотвращения выпадения гидроксидов металлов к раствору прибавляют вспомогательные комплексообразующие вещества, например аммиак, тартрат, цитрат и другие ионы. Для приготовления буферных смесей используют аммиак, ацетаты и другие соединения, которые также способны образовывать комплексы с ионами металлов.

Комплексы $ML_q^{(n-ql)+}$ должны быть менее устойчивыми, чем комплексы $MY^{(n-4)+}$, поэтому при прибавлении ЭДТА в раствор с определенным значением pH, содержащим ионы металла и вспомогательный лиганд L, происходит реакция обмена лигандами. Равновесие этого сложного процесса просто описывается с помощью коэффициента α_M:

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c'_M}, \qquad (9.36)$$

где c'_M — общая концентрация металла, не связанного с ЭДТА. В присутствии вспомогательного лиганда L выражение для c'_M записывают так:

$$c'_M = [M^{n+}] + [ML^{(n-l)+}] + [ML_2^{(n-2l)+}] + \ldots + [ML_Q^{(n-Ql)+}].$$

Используя значения констант устойчивости комплексов $ML_q^{(n-ql)+}$, коэффициент α_M можно найти по уравнению (см. разд. 5.6)

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \sum_1^Q \beta_q [L]^q}. \qquad (9.37)$$

Условную константу устойчивости с учетом влияния комплексообразования металла с вспомогательным лигандом можно рассчитать, умножив α_M на константу устойчивости комплекса $MY^{(n-4)+}$:

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{\alpha_M c'_M [Y]} = \beta'_{MY}\frac{1}{\alpha_M};$$

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY}\alpha_M. \qquad (9.38)$$

Комбинируя уравнения (9.35) и (9.38), находим выражение для условной константы устойчивости, описывающей равновесие [см. уравнение (9.32)] при определенном значении pH и при определенной постоянной концентрации вспомогательного лиганда:

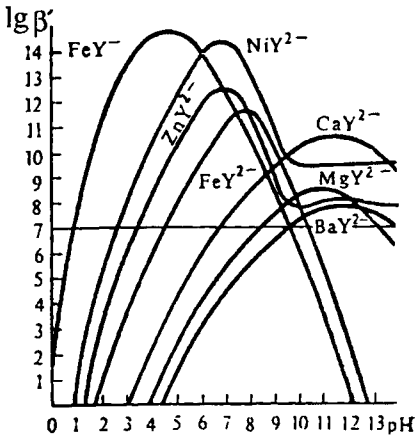


Рис. 9.22. Зависимость условных констант устойчивости некоторых комплексонатов от pH (суммариая концентрация $[NH_3]+[NH_4^+]=1{,}0$ М)

$$\beta'_{MY} = \alpha_{Y^{4-}}\alpha_M\beta_{MY} = \frac{[MY]}{c'_M c'_Y}. \qquad (9.39)$$

На рис. 9.22 показана зависимость логарифмов условных констант устойчивости комплексонатов некоторых металлов от pH раствора с учетом влияния pH на величину $\alpha_{Y^{4-}}$ (левые ветви кривых) и образования гидроксокомплексов и комплексов с NH_3, т. е. из-за уменьшения α_M (правые ветви кривых).

Кривые титрования

Кривые комплексонометрического титрования обычно представляют собой зависимости $pM = -\lg[M]$ от степени оттитрованности f. Равновесные концентрации ионов металла в любой точке кривой титрования рассчитывают с помощью коэффициентов α_M, $\alpha_{Y^{4-}}$ и соответствующей условной константы устойчивости комплекса [см. уравнение (9.39)].

1. До точки эквивалентности ($0 \leqslant f \leqslant 1$) равновесную концентрацию неоттитрованных ионов металла при наличии побочных реакций можно рассчитать по уравнению

$$[\mathrm{M}] = \alpha_{\mathrm{M}} c_{0,\mathrm{M}} (1-f) \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}$$

и отсюда

$$\mathrm{pM} = -\lg c_{0,\mathrm{M}} - \lg \alpha_{\mathrm{M}} - \lg(1-f) - \lg \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}, \qquad (9.40)$$

где $c_{0,\mathrm{M}}$ — начальная суммарная концентрация титруемых ионов; $V_{0,\mathrm{M}}$ — начальный объем титруемого раствора; V_{Y} — объем ЭДТА.

2. В точке эквивалентности ($f = 1$) фактически все ионы металла связаны в комплекс $\mathrm{MY}^{(n-4)+}$ и равновесная концентрация комплекса с учетом разбавления будет равна

$$[\mathrm{MY}] = c_{0,\mathrm{M}} \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}. \qquad (9.41)$$

Незначнтельная концентрация ионов металла c'_{M}, образующаяся в результате диссоциации комплекса, равна сумме равновесных концентраций всех форм, содержащих ионы определяемого металла, за исключением связанных в комплекс $\mathrm{MY}^{(n-4)+}$, и, соответственно, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных и в различной степени протонированных форм ЭДТА: $c'_{\mathrm{M}} = c'_{\mathrm{Y}}$. Отсюда формулы расчета [M] и pM можно записать следующим образом:

$$[\mathrm{M}] = \alpha_{\mathrm{M}} \sqrt{\frac{c_{0,\mathrm{M}} \dfrac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}}{\beta'_{\mathrm{MY}}}}$$

и

$$\mathrm{pM} = \frac{1}{2}\lg \beta'_{\mathrm{MY}} - \frac{1}{2}\lg c_{0,\mathrm{M}} - \lg \alpha_{\mathrm{M}} - \frac{1}{2}\lg \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}. \qquad (9.42)$$

3. После точки эквивалентности ($f > 1$) равновесную концентрацию ионов металла [M] рассчитывают из выражения для условной константы устойчивости комплекса, подставляя в него значения [MY] из формулы (9.41) и концентрацию избытка ЭДТА — c'_{Y}, равную

$$c'_{\mathrm{Y}} = c_{0,\mathrm{Y}}(f-1) \frac{V_{\mathrm{Y(ТЭ)}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}. \qquad (9.43)$$

После преобразования формулы расчета [M] и pM имеют вид

$$[\mathrm{M}] = \frac{c_{0,\mathrm{M}} \dfrac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}}{\beta'_{\mathrm{MY}} c_{0,\mathrm{Y}} (f-1) \dfrac{V_{\mathrm{Y(ТЭ)}}}{V_{0,\mathrm{M}} + V_{\mathrm{Y}}}} \alpha_{\mathrm{M}} = \frac{c_{0,\mathrm{M}} \alpha_{\mathrm{M}}}{\beta'_{\mathrm{MY}} c_{0,\mathrm{Y}} (f-1)} \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{\mathrm{Y(ТЭ)}}}$$

и

$$\mathrm{pM} = \lg \beta'_{\mathrm{MY}} - \lg c_{0,\mathrm{M}} + \lg c_{0,\mathrm{Y}} + \lg(f-1) - \lg \alpha_{\mathrm{M}} - \lg \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{\mathrm{Y(ТЭ)}}}. \qquad (9.44)$$

Подстановка в уравнение (9.44) реальной константы устойчивости β_{MY} вместо β'_{MY} приводит к следующему выражению:

$$\mathrm{pM} = \lg \beta_{\mathrm{MY}} + \lg \alpha_{\mathrm{Y}^{4-}} - \lg c_{0,\mathrm{M}} + \lg c_{0,\mathrm{Y}} + \lg(f-1) - \lg \frac{V_{0,\mathrm{M}}}{V_{\mathrm{Y(ТЭ)}}}. \qquad (9.45)$$

Если $c_{0,\mathrm{M}} = c_{0,\mathrm{Y}}$, то формула (9.44) может быть записана в виде

$$\mathrm{pM} = \lg \beta'_{\mathrm{MY}} + \lg(f-1) - \lg \alpha_{\mathrm{M}}. \qquad (9.46)$$

Пример 6. Пусть 50,0 мл ($V_{0,\mathrm{M}}$) 0,0010 М раствора Ni (II) ($c_{0,\mathrm{M}}$) титруют 0,0020 М ($c_{0,\mathrm{Y}}$) раствором ЭДТА. Полагаем, что и раствор Ni (II), и раствор ЭДТА содержат 0,1000 М NH_3 и 0,0176 М NH_4Cl для создания постоянного pH 10. Пренебрежем ионной силой раствора, поскольку ее влияние по сравнению с влиянием коэффициентов побочных реакций невелико. Константы устойчивости аммиачных комплексов Ni (II) равны: $\beta_1 = 6{,}2 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 1{,}1 \cdot 10^5$; $\beta_3 = 5{,}7 \cdot 10^6$; $\beta_4 = 8{,}9 \cdot 10^7$; $\beta_5 = 5{,}0 \cdot 10^8$; $\beta_6 = 5{,}3 \cdot 10^8$. Константа устойчивости комплекса NiY^{2-} равна $\beta_{\mathrm{NiY}^{2-}} = 4{,}2 \cdot 10^{18}$.

1) Расчет условной константы устойчивости $\beta'_{\mathrm{NiY}^{2-}}$. Для этого необходимо найти $\alpha_{\mathrm{Ni}^{2+}}$. Примем $[\mathrm{NH_3}] = c_{\mathrm{NH_3}}$ и подставим в уравнение (9.37) величину $c_{\mathrm{NH_3}}$ и общие константы устойчивости комплексов $\mathrm{Ni(NH_3)}_n^{2+}$:

$$\alpha_{\mathrm{Ni}^{2+}} = \frac{1}{1 + 62 + 1{,}1 \cdot 10^3 + 5{,}7 \cdot 10^3 + 8{,}9 \cdot 10^3 + 5{,}0 \cdot 10^3 + 5{,}3 \cdot 10^2} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}.$$

Подставляя в уравнение (9.39) $\beta_{\mathrm{NiY}^{2-}} = 4{,}2 \cdot 10^{18}$; $\alpha_{\mathrm{Y}^{4-}} = 0{,}35$ (табл. 9.10) и $\alpha_{\mathrm{Ni}^{2+}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$, находим

$$\beta'_{\mathrm{NiY}^{2-}} = 4{,}2 \cdot 10^{18} \cdot 0{,}35 \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-5} = 6{,}9 \cdot 10^{13}.$$

2) Расчет pNi после добавления 20,0 мл ЭДТА. Согласно уравнению (9.5), степень оттитрованности f равна

$$f = \frac{c_{0,Y}V_Y}{c_{0,Ni}V_{0,Ni}} = \frac{0{,}0020 \cdot 20{,}0}{0{,}0010 \cdot 50{,}0} = 0{,}8 .$$

Подставляя в уравнение (9.40) $c_{0,Ni} = 0{,}0010$ М; $\alpha_{Ni^{2+}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$; $f = 0{,}8$ и объемы $V_{0,Ni} = 50{,}0$ мл и $V_Y = 20{,}0$ мл, вычисляем pNi:

$$pNi = -\lg 0{,}0010 - \lg(1-0{,}8) - \lg 4{,}7 \cdot 10^{-5} - \lg\frac{50{,}0}{50{,}0+20{,}0} = 8{,}2 .$$

3) Расчет pNi в точке эквивалентности. В этой точке $c'_{Ni} = c'_Y$, а концентрация комплекса NiY^{2-}, согласно уравнению (9.41), равна

$$c_{NiY^{2-}} = c_{0,Ni}\frac{V_{0,M}}{V_{0,M}+V_Y} = 0{,}0010\frac{50{,}0}{50{,}0+25{,}0} = 6{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Поскольку $c_{0,Y} = 2c_{0,M}$, то $V_{Y(ТЭ)} = 25{,}0$ мл. Подставляя в уравнение (9.42) $\beta'_{NiY^{2-}} = 6{,}9 \cdot 10^{13}$; $c_{0,M} = 0{,}0010$ М; $\alpha_{Ni^{2+}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$ и $\frac{V_{0,M}}{V_{0,M}+V_Y} = 0{,}67$, находим

$$pNi = \frac{1}{2}\lg 6{,}9 \cdot 10^{13} - \frac{1}{2}\lg 0{,}0010 - \lg 4{,}7 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2}\lg 0{,}67 = 12{,}8 .$$

4) Расчет pNi после добавления 30,0 мл ЭДТА. В этом случае степень оттитрованности равна

$$f = \frac{0{,}0020 \cdot 30{,}0}{0{,}0010 \cdot 50{,}0} = 1{,}2 .$$

Из уравнеиия (9.44) находим

$$pNi = \lg 6{,}9 \cdot 10^{13} - \lg 0{,}0010 + \lg 0{,}0020 +$$
$$+ \lg(1{,}2-1) - \lg 4{,}7 \cdot 10^{-5} - \lg\frac{50{,}0}{25{,}0} = 17{,}5.$$

Построенная по полученным результатам кривая титрования приведена иа рис. 9.23 (кривая при pH 10,0).

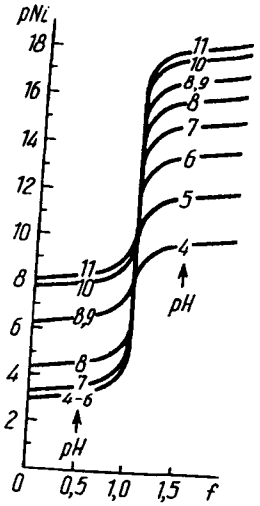


Рис. 9.23. Кривые комплексонометрического титрования ионов никеля ($c_{0,Ni} = 0{,}0010$ М) в аммиачном буферном растворе

Величину скачка на кривых титрования можно вычислить по уравнениям (9.40) и (9.44). Для упрощения расчетов пренебрежем изменением объема и допустим, что $c_{0,M} = c_{0,Y}$. Пусть погрешности титрования равны ±0,1%, тогда скачок простирается от $f = 0{,}999$ до $f = 1{,}001$:

$$\Delta pM = \lg\beta'_{MY} + \lg(1{,}001-1) - \lg\alpha_M -$$
$$- [-\lg c_{0,M} - \lg(1-0{,}999) - \lg\alpha_M] =$$
$$= \lg\beta'_{MY} + \lg c_{0,M} - 6 .$$

Комплексонометрическое титрование при относительной погрешности определения 0,1% возможно при соблюдении следующих условий: $c_{0,M} = 0{,}01$ М; $\lg\beta'_{MY} > 8$; $c_{0,M} = 0{,}001$ М; $\lg\beta'_{MY} > 9$.

На рис. 9.24 показано изменение скачка на кривых титрования в зависимости от величин условных констант устойчивости. Заметим, что в отсутствие конкурирующих лигандов при pH 6 удовлетворительно фиксировать конечную точку титрования можно для всех перечисленных ионов металлов, за исключением иона кальция.

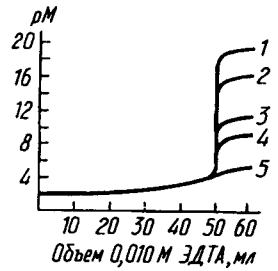


Рис. 9.24. Кривые комплексонометрического титрования 50,0 мл 0,0010 М раствора катионов при pH 6,0:
1 — Fe^{3+} ($\lg\beta = 25{,}1$; $\lg\beta' = 20{,}4$);
2 — Hg^{2+} ($\lg\beta = 21{,}8$; $\lg\beta' = 17{,}1$);
3 — Zn^{2+} ($\lg\beta = 16{,}5$; $\lg\beta' = 11{,}8$);
4 — Fe^{2+} ($\lg\beta = 14{,}3$; $\lg\beta' = 9{,}6$);
5 — Ca^{2+} ($\lg\beta = 10{,}7$; $\lg\beta' = 6{,}0$)

На рис. 9.23, 9.25 и 9.26 приведены расчетные кривые титрования Ni (II), Fe (III) и Ca (II) раствором ЭДТА при различных значениях pH и в присутствии аммиака в качестве вспомогательного лиганда. До точки эквивалентности [см. уравнение (9.40)] значения pM зависят от степени конкурирующего комплексообразования. Чем меньше α_M, тем выше ординаты точек левой ветви кривой титрования. Так, Ni (II) образует устойчивые комплексы с аммиаком, поэтому начальные значения pNi на кривых титрования очень высокие (см. рис. 9.23). Увеличение значений pM левых ветвей титрования железа (III) при pH 3, 4 и 5 по сравнению с кривыми титрования при pH 1 и 2 вызвано образованием гидроксокомплексов, и, следовательно, связано с изменением α_M (рис. 9.25).

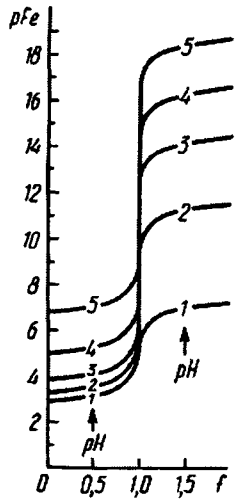


Рис. 9.25. Кривые комплексонометрического титрования ионов железа (III) ($c_{0,Fe} = 0{,}0010$ М)

Для Ca (II) не характерно образование гидроксо- и аммиачных комплексов

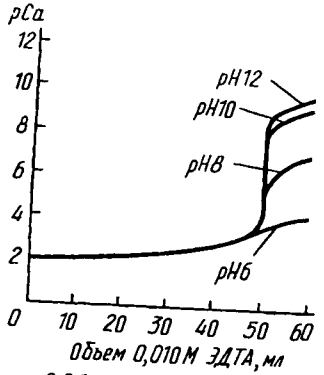


Рис. 9.26. Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция ($c_{o,Ca} = 0{,}0100$ М)

($\alpha_M = 1$) и, как видно из рис. 9.26, величина скачка на кривых титрования зависит от pH, определяющего состояние ЭДТА и значения $\alpha_{Y^{4-}}$.

На ординаты левой ветви и точки эквивалентности влияет разбавление. Чем меньше начальная концентрация, тем больше значения ординат левой ветви кривой тнтрования и точки эквивалентности и тем меньше скачок на кривой титрования. Ордината точки эквивалентности [см. уравнение (9.42)] зависит прежде всего от реальных констант устойчивости комплексов $MY^{(n-4)+}$, а также от α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$. Правые ветви кривых титрования всех трех металлов с увеличением pH имеют более высокие ординаты, и их расположение определяется величинами реальных констант устойчивости β_{MY} и $\alpha_{Y^{4-}}$, что непосредственно вытекает из уравнения (9.45).

В общем случае величина скачка на кривой титрования для любого иона металла зависит от коэффициентов α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$: чем больше α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$, тем больше скачок.

Способы обнаружения конечной точки титрования

В комплексонометрическом титровании конечную точку титрования устанавливают как визуально, так и с использованием инструментальных методов анализа. Выбор метода зависит от ряда факторов, например таких, как требуемые точность и селективность определения, титрование мутных и окрашенных растворов, титрование в агрессивных средах. Немаловажную роль играет быстрота выполнения и возможность автоматизации титрования.

При визуальном способе установления конечной точки титрования применяют металлоиндикаторы. *Металлоиндикатором* называют индикатор, изменяющий окраску в зависимости от концентрации иона металла. Металлоиндикаторы — обычно органические соединения, которые с ионами металла образуют окрашенные комплексы.

Металлоиндикаторы делят иа две группы. К первой группе относят индикаторы, которые сами не имеют окраски, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы. Например, при комплексонометрическом титровании железа (III) в качестве индикатора используют салициловую или сульфосалициловую кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты; при определении висмута (III) — тиомочевину. Комплексы железа (III) с салициловой и гидроксамовыми кислотами (с молярным соотношением 1:1) окрашены в красный цвет; с тайроном — в зеленый. Тиомочевинные комплексы висмута (III) окрашены в желтый цвет. Интенсивность окраски образующихся комплексов обычно невысока. Поэтому, чтобы наблюдать окраску комплекса, концентрация индикатора должна быть приблизительно в 10 раз больше концентрации определяемого металла.

Ко второй, наиболее многочнсленной, группе металлоиндикаторов относят органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы, следовательно, окрашенные, и образующие с ионами металла внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Эти индикаторы называют металлохромными. В качестве металлохромных индикаторов наиболее широко применяют азосоединения (например, эриохромовый черный Т, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), трифенилметановые красители (ксиленоловый оранжевый др.), а также мурексид, дитизон и др.

К металлоиндикаторам предъявляют ряд требований. 1. Металлоиндикаторы должны в выбранной области pH образовывать с ионами металлов достаточно устойчнвые комплексы с соотношением M:Ind = 1:1. Условные константы устойчивости комплексов MInd должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов данных металлов с ЭДТА: $10 < \beta'_{MY}/\beta'_{MInd} \leqslant 10^4$. В свою очередь достаточно большие значения констант устойчивости комплексов MInd позволяют использовать небольшие соотношения концентраций индикатора и металла $c_{Ind}/c_M < 0{,}01$, что соответствует уменьшению погрешности титрования.

2. Комплекс иона металла с индикатором должен быть кинетически лабильным н быстро разрушаться при действии ЭДТА.

3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным. Согласно учению о цвете, предельные цвета, т. е. исходные (окраска чистого MInd) и конечные (окраска чистого Ind) должны быть по возможности дополнительными — взаимно дополнять друг друга до белого цвета. Дополнительными цветами, например, являются: красный — сине-зеленый; оранжевый — синий; желтый — синий, желто-зеленый — фиолетовый и т. д. Индикатор, окраска которого изменяется от одного дополнительного цвета к другому, в промежуточной точке становится бесцветным (или серым), так как цветовые тона взаимно погашают друг друга, поэтому такую точку особенно легко заметить.

Большинство применяемых металлоиндикаторов лишь в редких случаях изменяют свой цвет на дополнительный. Чтобы достичь максималь-

ного цветового эффекта, используют смешанные индикаторы, т. е. к металлоиндикатору добавляют индифферентный краситель (химически индифферентный), создающий цветовой фон, вследствие чего предельные окраски до и после конечной точки титрования становятся дополнительными. Например, для титрования ионов кальция предложена смесь мурексида и нафтолового зеленого В: переход окраски от оливково-зеленой через красновато-серую к чисто синей.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в виде протонированных и непротонированных форм H_iInd, $H_{i-1}Ind$, ..., Ind. Молярную долю любой формы индикатора вычисляют по уравнению, аналогичному (9.33).

В большинстве случаев ионы металла и индикатор образуют лишь один комплекс с соотношением 1:1, и тогда условную константу устойчивости этого комплекса с учетом равновесий протонирования индикатора можно записать следующим образом:

$$\beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]c_{Ind}}.$$

Из этого выражения следует, что

$$[M] = \frac{[MInd]}{\beta'_{MInd} c_{Ind}}$$

и

$$pM = \lg \beta'_{MInd} + \lg \frac{c_{Ind}}{[MInd]}.$$

Для ориентировочной оценки интервала ΔpM изменения цвета индикатора можно принять, что человеческий глаз фиксирует изменения окраски при следующих соотношениях концентраций:

$$\frac{1}{10} \leqslant \frac{c_{Ind}}{[MInd]} \geqslant \frac{10}{1}.$$

Тогда для границ интервала перехода окраски индикатора получаем

$$pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1. \qquad (9.47)$$

Таким образом, интервал изменения цвета индикатора на шкале pM определяется значением условной константы устойчивости комплекса MInd. При изменении этой константы интервал перехода окраски шириной в 2 ед. pM перемещается по шкале pM соответственно в ту или другую сторону. Так как β'_{MInd} зависит от pH раствора, изменения pH также вызывают смещение интервала перехода окраски. Кроме того, если формы

индикатора H_iInd отличаются по цвету, тогда от pH раствора зависит не только место интервала перехода на шкале pM, но и контрастность изменения окраски титруемого раствора. Например, эриохромовый черный Т с ионами металлов Mg (II), Ca (II), Zn (II) и другими образует комплексы красного или фиолетового цвета. Можно рассмотреть распределение отдельных форм и изменение цвета индикатора в зависимости от pH раствора:

$$\underset{\substack{\text{красная}\\ \text{pH 0-6,3}}}{H_2L^-} \overset{pK_a=6,3}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{синяя}\\ (6,3-11,2)}}{HL^{2-}} \overset{pK_a=11,6}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{желто-оранжевая}\\ (>11,2)}}{L^{3-}}$$

В соответствии с этой схемой при образовании комплексов MInd в области pH < 6 изменение окраски раствора при титровании будет едва заметным. В то же время при значениях pH от 7 до 11 окраска будет изменяться от красной к синей, а при pH выше 12 — от красной к оранжевой.

Пригодность данного индикатора для титрования раствором ЭДТА можно определить по изменению pM вблизи точки эквивалентности, если β'_{MInd} известна.

Пример 7. Рассчитайте интервал перехода окраски эриохромового черного Т при pH 10, если $\lg \beta_{MgInd} = 7,0$; $\alpha_{Ind} = 3,1 \cdot 10^{-2}$. Ответьте, можно ли применять этот индикатор для титрования 0,0100 М раствора магния 0,0100 М раствором ЭДТА при pH 10? $\lg \beta_{MgY} = 8,7$; $\alpha_{Y^{4-}} = 0,35$ (табл. 9.10).

1. Расчет интервала pM перехода окраски индикатора. Находим $\lg \beta'_{MgInd} = \lg \beta_{MgInd} \alpha_{Ind} = 5,5$ и отсюда по уравнению (9.47) $pMg = 5,5 \pm 1$.

Таким образом, при pH 10 окраска индикатора изменяется в интервале pMg 4,5 – 6,5.

2. Расчет pMg в точке эквивалентности. С учетом 100%-ного увеличения объема раствора получим $[MgY] = 0,005$ М. Подставляя полученные величины в уравнение (9.42), находим

$$pMg = \frac{1}{2}\lg 5,0 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-1} - \frac{1}{2}\lg 0,005 = 5,3.$$

Следовательно, данный индикатор можно использовать; титрование заканчивается в тот момент, когда практически завершается переход окраски индикатора.

Следует отметить, что для титрования ионов кальция эриохромовый черный Т как индикатор непригоден. Например, при pH 10 $\lg \beta'_{CaInd}$ составляет 3,9 ($\lg \beta_{CaInd} = 5,4$), следовательно, изменение окраски индикатора будет наблюдаться в интервале pCa от 2,9 до 4,9, что не укладыва-

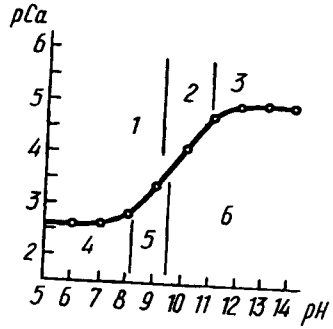


Рис. 9.27. Распределительная диаграмма для раствора мурексида в присутствии ионов кальция:

1 — H_4Ind^-, красно-фиолетовая;

2 — H_3Ind^{2-}, фиолетовая;

3 — H_2Ind^{3-}, сине-фиолетовая;

4 — CaH_4Ind^+, желто-оранжевая;

5 — CaH_3Ind, красно-оранжевая;

6 — CaH_2Ind^-, красная

ется в пределы скачка на кривой титрования ($\Delta pM = 4-8$, см. рис. 9.26). Однако при титровании смеси ионов кальция и магния получаем четкую конечную точку титрования. Условная константа устойчивости комплекса магния с ЭДТА меньше, чем для комплекса с кальцием ($\lg\beta'_{MgY} = 8{,}24$; $\lg\beta'_{CaY} = 10{,}1$), поэтому при титровании первыми с ЭДТА реагируют ионы кальция, затем оттитровывается магний и, наконец, в пределах скачка происходит реакция

$$MgInd^- + HY^{3-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + HInd^{2-}$$

вследствие чего наблюдается переход красной окраски в синюю.

Более сложный случай представляет собой взаимодействие мурексида (H_5Ind) с ионами металла. В зависимости от pH раствора мурексид с ионами металла может образовывать протонированные комплексы состава MH_iInd, где i принимает значения 2, 3 и 4. Например, при титровании ионов кальция (см. рис. 9.26) не связанные с ионами металла формы индикатора H_4Ind^- (красно-фиолетовая, pH < 9), H_3Y^{2-} (фиолетовая, pH 9,2—11) и H_2Ind^{3-} (сине-фиолетовая, pH > 11) находятся в равновесии с комплексами CaH_4Ind^+ (желто-оранжевый, $\lg\beta' = 2{,}6$), CaH_3Ind (красно-оранжевый, $\lg\beta' = 3{,}6$) и CaH_2Ind^- (красный, $\lg\beta' = 5{,}0$). Согласно рис. 9.27, наиболее резкое изменение цвета раствора наблюдается при pH > 10. В этих условиях при pCa ⩾ 3,5 окраска переходит из красной в сине-фиолетовую.

Погрешности титрования

В общем случае погрешность титрования можно легко найти, зная общие концентрации ионов металла или ЭДТА в конечной точке титрования, степень оттитрованности f и условную константу устойчивости комплекса $MY^{(n-4)+}$. Если конечная точка титрования наступает раньше

точки эквивалентности, то общая концентрация ионов металла, за исключением связанных в комплекс $MY^{(n-4)+}$, равна

$$c'_M = c_{0,M}(1-f) + c'_Y.$$

Полагаем, что $[MY] = c_{0,M}$, следовательно,

$$c'_Y = \frac{c_{0,M}}{\beta'_{MY} c'_M}.$$

После подстановки величины c'_Y и преобразования получаем

$$(1-f) = \frac{c'_M}{c_{0,M}} - \frac{1}{c'_M \beta'_{MY}}. \qquad (9.48)$$

Отсюда погрешность титрования, выраженная в процентах, равна

$$ПТ,\% = (f-1)100. \qquad (9.49)$$

Если конечная точка титрования находится после точки эквивалентности и $c_{0,M} - c_{0,Y}$, то общую концентрацию незакомплексованной ЭДТА находим по формуле

$$c'_Y = c_{0,M}(f-1) + c'_M.$$

Подставляя значение c'_Y в выражение для константы устойчивости

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{c'_M c'_Y}$$

и учитывая, что $[MY] = c_{0,M}$, после преобразования получаем

$$ПТ,\% = (f-1)100 = \left[\frac{1}{c'_M \beta'_{MY}} - \frac{c'_M}{c_{0,M}}\right]100. \qquad (9.50)$$

Пример 8. Рассчитайте погрешность титрования 0,0010 М раствора цинка раствором ЭДТА в присутствии индикатора пирокатехинового фиолетового, константы кислотности которого $pK_{a,1} = 0{,}2$, $pK_{a,2} = 7{,}8$, $pK_{a,3} = 9{,}8$ и $pK_{a,4} = 11{,}7$. Константы устойчивости комплексов ZnY^{2-} и $ZnInd^{2-}$ равны $\lg\beta = 16{,}5$ и $\lg\beta = 10{,}4$ соответственно. Растворы цинка и ЭДТА содержат 0,1000 М NH_3 и 0,0176 М NH_4^+, при этом создается постоянное значение pH, равное 10,0. Константы устойчивости комплексов цинка с NH_3 следующие: $\lg\beta_1 = 2{,}28$; $\lg\beta_2 = 4{,}64$; $\lg\beta_3 = 7{,}02$; $\lg\beta_4 = 9{,}07$.

1. Расчет условных констант устойчивости β'_{ZnY} и β'_{ZnInd}. Принимая $[NH_3] = c_{NH_3} = 0{,}1000$ М и подставляя c_{NH_3} и значения констант устойчивости комплексов цинка с NH_3 в уравнение (9.37), получаем

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1+1{,}9\cdot10^{2}\cdot0{,}1+4{,}4\cdot10^{4}(0{,}1)^{2}+1{,}04\cdot10^{7}(0{,}1)^{3}+1{,}14\cdot10^{9}(0{,}1)^{4}} = 8{,}0\cdot10^{-6}.$$

При pH 10,0 молярную долю α_{Ind} вычисляем по уравнению (9.33):

$$\alpha_{Ind} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}K_{a,4}}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}K_{a,4}+K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}[H]+K_{a,1}K_{a,2}[H]^{2}+K_{a,1}[H]^{3}+[H]^{4}} =$$

$$= \frac{3{,}2\cdot10^{-30}}{3{,}2\cdot10^{-30}+1{,}6\cdot10^{-28}+1{,}0\cdot10^{-28}+0{,}6\cdot10^{-30}+1{,}0\cdot10^{-40}} = 1{,}2\cdot10^{-2}.$$

Подставляя в уравнение (9.39) значения β_{ZnY}, $\alpha_{Zn^{2+}}$ и $\alpha_{Y^{4-}} = 3{,}5\cdot10^{-1}$ (табл. 9.10), находим

$$\beta'_{ZnY} = 3{,}2\cdot10^{16}\cdot8{,}0\cdot10^{-6}\cdot3{,}5\cdot10^{-1} = 8{,}96\cdot10^{10}.$$

Аналогично определяем β'_{ZnInd}:

$$\beta'_{ZnInd} = 2{,}5\cdot10^{10}\cdot8{,}0\cdot10^{-6}\cdot1{,}2\cdot10^{-2} = 2{,}4\cdot10^{3}.$$

2. Расчет pc'_{Zn} в точке эквивалентности. В точке эквивалентности концентрация ZnY^{2-} без учета разбавления мало отличается от начальной концентрации c_{Zn} и, следовательно, равна $1{,}0\cdot10^{-3}$ М. Сумма равиовесных концентраций комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных форм ЭДТА. Из уравнения (9.39) находим

$$c'_{Zn} = \sqrt{\frac{c_{ZnY}}{\beta'_{ZnY}}} = \sqrt{\frac{1{,}0\cdot10^{-3}}{8{,}96\cdot10^{10}}} = 1{,}06\cdot10^{-7}\ \text{М},\ pc'_{Zn} = 6{,}97.$$

3. Расчет погрешности титрования. Интервал перехода окраски индикатора иаходим по уравнению (9.47):

$$pc'_{Zn} = \lg\beta'_{ZnInd} \pm 1 = 3{,}38 \pm 1.$$

Таким образом, при превращеиии иидикатора на 9% pc'_{Zn} равно 2,38 и при 91%-ном превращении pc'_{Zn} равно 4,38. В точке эквивалентности $pc'_{Zn} = 6{,}97$, следовательно, данный индикатор можно использовать при условии, когда окраска раствора кончает изменяться. Конечная точка титрования наступает до точки эквивалентности, следовательио, погрешность титрования находим по уравнению (9.48):

$$(f-1) = -\frac{4{,}17\cdot10^{-5}}{10^{-3}} + \frac{1}{4{,}17\cdot10^{-5}\cdot8{,}96\cdot10^{10}} = -0{,}042,\ \text{т. е. } -4{,}2\%.$$

Применение комплексонометрического титрования

Прямое титрование. Большинство ионов металлов (около 30) можно определять прямым титрованием раствором ЭДТА в присутствии металлоиндикатора. В табл. 9.11 приведены условия титрования некоторых элементов.

Таблица 9.11. **Прямое титрование ионов металлов раствором ЭДТА**

Ион	Индикатор	$pH_{опт}$	Изменение окраски
Mg^{2+}	Ксилеиоловый оранжевый.	10	Фиолетовая — серая
	Метилтимоловый синий	11,5—12,5	Синяя — серая
	Эрнохромовый черный Т	8—10	Винно-красиая — сиияя
Ca^{2+}	Арсеиазо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10—11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12—13	Красиая — сине-фиолетовая
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-иафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5— 6,5	Синяя — желтая
	Эриохромциаиии R	10	Фиолетовая — желтая
Fe^{3+}	Ксиленоловый ораижевый	1—2	Красио-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фнолетовый	2—3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5—3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2—3	Синяя — желтая

При прямом титровании необходимо выполнение следующих условий: 1) комплексы ионов металла как с ЭДТА, так и с металлохромными индикаторами должны быть лабильными; 2) $\lg\beta'_{MY}$ должен быть не менее 8 ($c_{O,M}$ = 0,1 М и ПТ = ±0,1%) 3) изменение окраски металлохромного индикатора в КТТ должно быть контрастным, а интервал перехода окраски индикатора укладываться в диапазон pM скачка на кривой титрования.

Когда логарифмы условных констант устойчивости $\Delta\lg\beta = \lg\beta'_{M_1Y} - \lg\beta'_{M_2Y}$ отличаются более чем на 4 единицы, можно последовательно определить несколько элементов в растворе. При этом необходимо использовать два металлоиндикатора — на каждый ион свой. На практике это условие выполнить трудно. Поэтому селективность комплексонометрического титрования повышают путем разделения или маскирования мешающих компонентов. Наиболее простой способ маскирования заключается в установлении соответствующей кислотности титруемого раствора. На рис. 9.28 показано, при каком минимальном значении pH можно удовлетворительно оттитровать различные ионы металлов.

Широко используют маскирование путем комплексообразования с посторонним комплексообразующим реагентом. Некоторые примеры такого маскирования приведены в табл. 9.12.

Таблица 9.12. **Маскирование мешающих ионов с помощью комплексообразующих реагентов при титровании некоторых ионов металлов раствором ЭДТА**

Определяемый ион металла	Металлоиндикатор	Маскирующие вещества	Ионы, не мешающие определению
Zn (II), Cd (II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Фторид-ион, pH 5—6	Ca (II), Mg (II), Mn (II), Fe (III), Sn (IV), Th (IV)
Ga (III)	То же	N-Метилглициндитиокарбаминат, pH 2—3	Cd (II), Al (III), In (III), Bi (III)
In (III)	»	Циаиид-ион, pH 7—8	Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III)
Pb (II)	4-(2-Пиридилазо)-резорцин	Триэтаноламин, цианид, тартрат-ионы, pH 10	Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), Al (III), Fe (III), Sb (III), Bi (III), Sn (IV)
Mo (VI)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Тартрат-, фторид-ионы, pH 4—5	Al (III), La (III), Ce (III), Ti (IV), Th (IV), Nb (V), Ta (V), U (VI), W (VI)

Маскировать можно также изменением степени окисления определяемого или мешающего элемента. Например, молибден (VI) и вольфрам (VI) образуют комплексы с ЭДТА, не используемые в титриметрии из-за их малой устойчивости. Высокоселективное определение вольфрама и молибдена основано на титровании суммы всех элементов с предварительным восстановлением молибдена и вольфрама до степени окисления +5 и на титровании всех элементов, кроме молибдена и вольфрама, без их восстановления. В кислой среде при pH 2—3 можно проводить титрование тория, скандия, галлия и других ионов в присутствии железа (III), если железо маскировать восстановлением до степени окисления +2.

Обратиое титроваиие, основанное на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующем определении избытка, применяют в тех случаях, когда реакции образования комплекса с ЭДТА протекают медленно или нет подходящего металлоиндикатора для определения конеч-

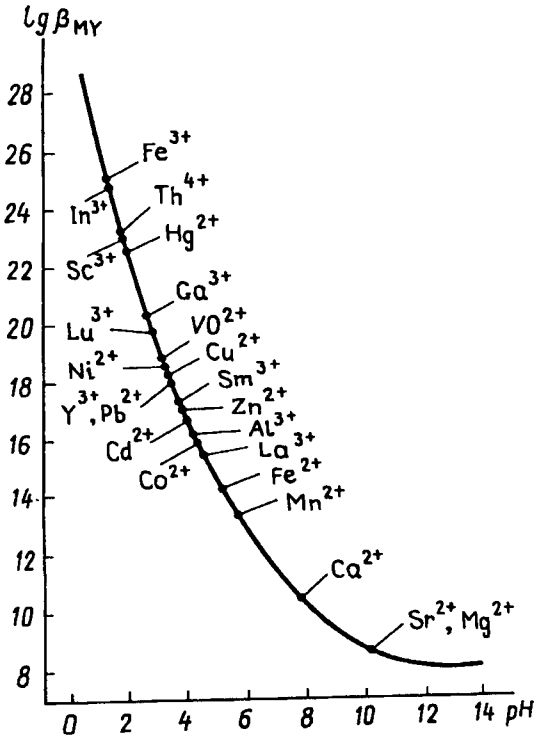


Рис. 9.28. Мииимальиое значеиие pH, иеобходимое для удовлетворительного комплексонометрического титрования ионов металлов

ной точки титрования. Например, аквакомплексы хрома (III) кинетически инертны и, следовательно, комплексы с ЭДТА образуются слишком медленно. После добавления избытка ЭДТА и нагревания для полного связывания хрома в комплексонаты можно оттитровать избыток ЭДТА при низком значении pH (pH 1,5—2) стандартным раствором железа (III) даже несмотря на то, что комплекс FeY^- устойчивее комплекса CrY^- на один порядок. Реакция обмена $CrY^- + Fe^{3+} \rightarrow FeY^- + Cr^{3+}$ за время, необходимое для титрования, практически не проходит.

Способ обратного титрования наиболее удобен при определении ионов металлов в присутствии анионов, образующих с определяемыми ионами металла малорастворимые соединения. Например, можно определить свинец в присутствии сульфат-ионов, магний в присутствии фосфат-ионов и др. Присутствие ЭДТА препятствует образованию осадков.

Таллий (III), германий (IV), сурьма (V) образуют устойчивые комплексы с ЭДТА, но подобрать подходящий металлоиндикатор для этих элементов не удается. Эти элементы определяют обратным титрованием стандартным раствором ионов подходящего металла (цинк, медь, магний и др.). При выборе ионов металла для титрования избытка ЭДТА методом обратного титрования соблюдают два условия: этот ион должен образовывать окрашенное соединение с металлоиндикатором; условная константа устойчивости комплекса с ЭДТА должна быть ниже, чем комплекса ЭДТА с определяемым ионом, но не меньше $\beta' = 10^8$.

Вытеснительное титрование основано на реакции, при которой определяемый ион металла M_1^{n+} вытесняет ион металла M_2^{m+} из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА

$$M_1^{n+} + M_2Y^{(4-m)-} \rightleftharpoons M_1Y^{(4-n)-} + M_2^{m+}$$

Выделяющиеся ионы металла M_2^{m+} в количестве, эквивалентном M_1, титруют раствором ЭДТА в присутствии подходящего индикатора. Например, определение ионов бария проводят путем вытеснения цинка (II) из комплексов с ЭДТА в аммиачном буферном растворе с pH ⩾ 10. Вытеснительное титрование можно осуществлять, если $\lg \beta_{M_1Y} > \lg \beta_{M_2Y}$.

Косвенное титрование применяют для определения элементов, не образующих комплексы с ЭДТА. При определении анионов, например сульфид-, сульфат-, фосфат-ионов и др., их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо иона металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют раствором ЭДТА избыток ионов металлов, не осадившихся определяемым ионом (анионом). Можно определять ионы по количеству другого иона, определяемого комплексонометрически после растворения осадка, в состав которого в строго стехиометрических количествах входят определяемые и титруемые ионы. Так, натрий определяют титрованием ионов цинка, входящих в состав цинкуранилацетата натрия $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$, или фосфат-ион определяют по количеству ионов магния после растворения осадка $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Примером сочетания двух реакций комплексообразования может служить использование стандартного раствора комплекса $Ni(CN)_4^{2-}$ для определения Ag (I), Au (III), Pd (II), которые образуют более устойчивые комплексы с цианид-ионами и вытесняют никель (II). Ионы никеля (II), выделяющиеся в количестве, эквимолярном количеству определяемого иона, титруют раствором ЭДТА.

9.2.6. Окислительно-восстановительное титрование

В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм окислителя или восстановителя в процессе титрования.

Кривые титрования

Кривые титрования целесообразно строить в координатах $E_{Ox/Red}$ —степень оттитрованности (рис. 9.29). В окислительно-восстановительной реакции

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftharpoons n_1Ox_2 + n_2Red_1$$

участвуют две редокс-системы — определяемого вещества (1) и титранта (2), каждая из которых описывается уравнением Нернста:

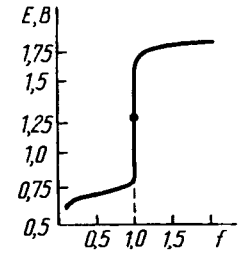


Рис. 9.29. Кривая окислительно-восстановительного титрования

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{0{,}059}{n_1} \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}, \quad (1)$$

$$E_{Ox_2/Red_2} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{0{,}059}{n_2} \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}. \quad (2)$$

В реальных условиях, т. е. при определенных ионной силе, pH и концентрации комплексообразующих веществ, следует вместо E^0 использовать формальный потенциал $E^{0'}$, рассчитанный или измеренный для конкретных условий (см. разд. 6.3.3). При этом, как правило, влиянием ионной силы пренебрегают, полагая $\gamma = 1$.

Титрант (или определяемое вещество) может быть как окислителем, так и восстановителем. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие и $E_1 = E_2$. Поэтому в принципе безразлично, какую из двух систем использовать для расчета потенциала в данной точке. Однако удобнее рассчитывать потенциал до ТЭ по полуреакции с участием определяемого вещества, а после ТЭ — по полуреакции с участием титранта. Действительно, до ТЭ весь добавленный титрант превращается в сопряженную форму, поэтому, чтобы вычислить потенциал E по полуреакции титранта, нужно сначала найти его равновесную концентрацию, а для этого следует рассчитать константу равновесия реакции.

Если определяемое вещество — восстановитель, то *до ТЭ*

$$E = E^{0'}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,059}{n_1}\lg\frac{f}{1-f}, \qquad (9.51)$$

после ТЭ

$$E = E^{0'}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,059}{n_2}\lg(f-1). \qquad (9.52)$$

Если определяемое вещество — окислитель, то *до ТЭ*

$$E = E^{0'}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0,059}{n_1}\lg\frac{1-f}{f}, \qquad (9.53)$$

после ТЭ

$$E = E^{0'}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0,059}{n_2}\lg\frac{1}{f-1}. \qquad (9.54)$$

В *точке эквивалентности* концентрации сопряженных форм полуреакции определяемого вещества и полуреакции титранта ничтожно малы, поэтому для расчета $E_{ТЭ}$ используют формальный прием. Складывают уравнения обеих полуреакций, предварительно умножив их на n_1 и n_2 для уравнивания числа электронов:

$$(n_1+n_2)E_{ТЭ} = n_1E^{0'}_1 + n_2E^{0'}_2 + \frac{0,059n_1n_2}{n_1n_2}\lg\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]}.$$

Учтем, что в ТЭ реагирующие вещества находятся в стехиометрических отношениях:

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_2]} = \frac{n_2}{n_1} \text{ и } \frac{[Ox_2]}{[Red_1]} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Следовательно,

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]},$$

отсюда

$$(n_1+n_2)E_{ТЭ} = n_1E^{0'}_1 + n_2E^{0'}_2$$

и

$$E_{ТЭ} = \frac{n_1E^{0'}_1 + n_2E^{0'}_2}{n_1+n_2}. \qquad (9.55)$$

Для симметричных кривых $n_1 = n_2$ и

$$E_{ТЭ} = (E^{0'}_1 + E^{0'}_2)/2. \qquad (9.56)$$

Если $n_1 \neq n_2$ или в реакции участвуют полиядерные частицы, то кривые несимметричны и точка эквивалентности не совпадает с точкой перегиба. Например, при титровании солей железа (II) дихромат-ионами по реакции

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

в ТЭ

$$[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] \text{ и } [Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$$

Для полуреакции титранта

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} =$$

$$= E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,059\cdot14}{6}\lg[H^+] + \frac{0,059}{6}\lg[Cr_2O_7^{2-}] - \frac{0,059}{3}\lg[Cr^{3+}].$$

В последнем уравнении сумма первых двух членов представляет собой формальный потенциал, постоянный при данной кислотности: $E^{0'} = E^0 + 0,138\lg[H^+]$. В точке эквивалентности

$$E_{ТЭ} = \frac{E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^{0'}_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}}{6+1} - \frac{0,059}{7}\lg 2[Cr^{3+}]. \qquad (9.57)$$

Кривые окислительно-восстановительного титрования являются билогарифмическими, поскольку изменение потенциала определяется отношением концентраций сопряженных форм. Вследствие этого величина скачка обычно не зависит от разбавления, за исключением случаев титрования систем с участием полиядерных частиц (как в приведенном примере титрования железа (II) дихроматом).

Пример 9. Пусть 0,050 М раствор $FeSO_4$ титруют 0,050 М ($1/6K_2Cr_2O_7$) раствором дихромата в 1 М растворе H_2SO_4 (концентрацию нонов $[H^+]$ в таком растворе можно принять равной 1 М, поскольку $K_{a,2} \approx 5\cdot10^{-2}$). Построим кривую титрования в отсутствие и в присутствии фосфорной кислоты ($c_{H_3PO_4} = 1$ М). Пренебрежем влиянием ионной силы и изменением объема.

В справочниках находим значения потенциалов: $E^{0'}_{Fe(III)/Fe(II)} = 0,68$ В (в 1 М H_2SO_4); $E^{0'}_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33$ В (в 1 М H_2SO_4).

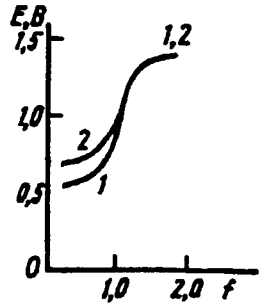


Рис. 9.30. Кривая титрования железа (II) раствором дихромата калия в присутствии (*1*) и в отсутствие (*2*) фосфорной кислоты

Используя формулы (9.51)—(9.54) и (9.57) и учитывая, что в ТЭ $[Cr^{3+}] = 0{,}050$ М, получаем кривую титрования (рис. 9.30, кривая 2).

В присутствии H_3PO_4 окислеиная форма определяемого вещества образует комплексный иои $FeH_2PO_4^{2+}$ (наиболее устойчивая из всех комплексных форм Fe (III) в даниых условиях). Для вычисления $E^{0\prime}_{FeH_2PO_4^{2+}/Fe^{2+}}$ необходимо знать коистанту устойчивости комплекса. В кислой среде следует использовать условную константу устойчивости β', связанную с β через коэффициент α (см. гл. 5). В 1 М H_2SO_4 $\alpha_{H_2PO_4^-} = 7{,}6\cdot10^{-3}$ и $\beta'_{FeH_2PO_4^{2+}} = \beta_{FeH_2PO_4^{2+}}\cdot\alpha_{H_2PO_4^-} = 3{,}6\cdot10^{3}\cdot7{,}6\cdot10^{-3} = 27{,}4$, следовательиио, $E^{0\prime}_{FeH_2PO_4^{2+}/Fe^{2+}} = 0{,}68 + 0{,}059\lg 1/\beta' = 0{,}60$ В.

f	E, В	
	без H_3PO_4	с H_3PO_4
0,10	0,62	0,54
0,50	0,68	0,60
0,90	0,73	0,65
0,99	0,79	0,71
1,00	1,24	1,16
1,01	1,31	1,31
1,10	1,32	1,32
1,50	1,33	1,33

Подставляя найденное значеиие $E^{0\prime}$ в формулы для расчета потенциала, получаем кривую титроваиия (рис. 9.30, кривая *1*). Как видно из рисунка, ТЭ и ветвь крнвой *1* до ТЭ в присутствии фосфориой кислоты сместились в область меньших значеиий потеициалов, а скачок увеличился.

На кривой титрования имеется область плавного изменения потенциала — область буферного действия. В начале кривой, где буферная емкость невелика, потенциал меняется резко (сравните с кривыми титрования слабых кислот и оснований). Чем больше $\Delta E^{0\prime}$ титранта и определяемого вещества, тем больше область буферного действия и больше индекс крутизны крнвой.

Полнота протекания окислительно-восстановительной реакции зависит от разности стандартных (или формальных) потенциалов систем, поскольку константа равновесия связана с величинами стандартных или формальных потенциалов:

$$\lg K = \lg\frac{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}}{[Ox_2]^{n_1}[Red_1]^{n_2}} = \frac{(E_2^{0\prime} - E_1^{0\prime})n}{0{,}059}, \qquad (9.58)$$

где n — общее число электронов в полуреакциях окисления и восстановления.

Зиание потенциалов позволяет выбрать окислитель (или восстановитель), титрование которым обеспечило бы заданную погрешность титрования. Так как в ТЭ $[Red_2] = n_1/n_2[Ox_1]$ и $[Ox_2] = n_1/n_2[Red_1]$, то

$$\lg K = (n_1 + n_2)\lg\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}. \qquad (9.59)$$

Если задаться погрешностью 0,1%, то

$$\lg K = (n_1 + n_2)3. \qquad (9.60)$$

Следовательно, при $n_1 = n_2 = 1$ константа равновесия должна быть не менее 10^6, при $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$ — не менее 10^9 и т. д. Подставляя значение $\lg K$ в выражение (9.58), получаем

$$E_2^{0\prime} - E_1^{0\prime} = \frac{3\cdot0{,}059}{n_1 n_2}(n_1 + n_2). \qquad (9.61)$$

Этим соотношением можно пользоваться при выборе титранта для титрования с заданной погрешностью.

Способы обнаружения конца титрования

Для обнаружения конечной точки титрования (КТТ) используют: 1) исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества; 2) окислительно-восстановительные и специфические индикаторы; 3) инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

При титровании раствором $KMnO_4$ с концентрацией не менее 0,02 М раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка титранта (одной капли). Можно ввести поправку на избыток $KMnO_4$, проводя контрольный опыт с раствором, содержащим те же количества воды, кислоты и злектролитов, что и в анализируемом растворе.

Специфические индикаторы — это вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы. Например, при титровании иода используют специфический индикатор — крахмал, образующий темно-синее соединение с I_3^--ионами. При титровании железа (III) раствором соли титана (III) в качестве индикатора используют тиоцианат-ионы, которые образуют с

железом (III) комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет; конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски.

Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы — это соединения, в основном органические, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. В качестве редокс-индикаторов применяют также комплексы органических лигандов с металлами, способными изменять степень окисления.

Для сопряженной редокс-пары

$$In_{Ox} + ne \rightleftharpoons In_{Red}$$

по уравнению Нернста (при 25 °С)

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{In_{Ox}}}{a_{In_{Red}}}.$$

В конкретных условиях следует использовать формальный потенциал $E^{0\prime}$. Если пренебречь влиянием ионной силы, можно заменить активности равновесными концентрациями.

Приняв предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых еще заметна окраска одной из форм, равными 10:1 и 1:10, область значений потенциала, в которой изменяется окраска индикатора, описывается уравнением

$$\Delta E = E^0_{In_{Ox}/In_{Red}} \pm 0{,}059/n, \qquad (9.62)$$

(сравните с областью перехода окраски кислотно-основных индикаторов в разд. 9.2.4). При участии в системе ионов водорода

$$\Delta E = E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}} \pm 0{,}059/n, \qquad (9.63)$$

где $E^{0\prime} = E^0 - 0{,}059\frac{m}{n}\text{pH}$.

Так же, как и при кислотно-основном титровании, интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка титрования.

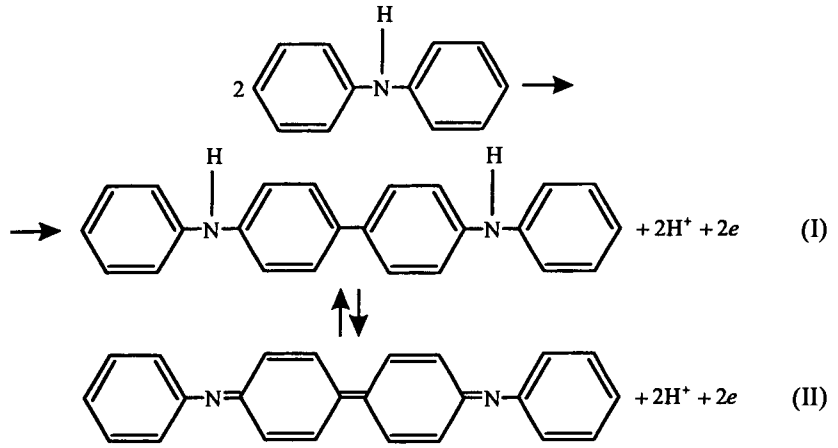
Окислительно-восстановительная реакция с участием индикаторов-комплексов обратима. Таким индикатором является ферроин (комплекс Fe (II) с 1,10-фенантролином), переходящий при окислении в комплекс Fe (III):

$$\underset{\text{красный}}{Fe(Phen)_3^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{голубой}}{Fe(Phen)_3^{3+}} + e$$

Оба комплекса очень устойчивы ($\lg\beta_3 = 21{,}3$ и 14,1 соответственно). Они не разрушаются в сильнокислых средах и в присутствии фосфорной кислоты. Используют также другие производные фенаитролина, например,

комплекс Fe(II) с 5-нитро-1,10-фенантролином ($E^{0\prime} = 1{,}25$ В, 1 М H_2SO_4) применяют при титровании восстановителей стандартным раствором церия (IV) в азотнокислой и хлорнокислой средах.

Очень распространены в качестве редокс-индикаторов дифениламин и его производные. Механизм реакции окисления этих индикаторов сложен, реакция протекает в несколько стадий. Сначала происходит окисление до дифенилбензидинов (бесцветных соединений) и далее до дифенилбензидина фиолетового:



Первая стадия необратима, вторая — обратима, поэтому собственно индикаторной является вторая реакция ($E^0 = 0{,}75$ В). Однако сам дифенилбензидин и его производные малопригодны в качестве индикатора из-за плохой растворимости.

Используют также производные дифениламина, например дифениламинсульфокислоту, окисленная форма которой окрашена в пурпурный цвет ($E^0 = 0{,}85$ В). Переход окраски более резкий, чем у дифениламина.

К другой группе редокс-индикаторов относят красители, разрушающиеся необратимо при определенном потенциале. К ним относится, например, нейтральный красный, используемый при броматометрическом определении сурьмы, олова и других элементов в кислых средах.

Погрешности титрования

В окислительно-восстановительном титровании, как и в других титриметрических методах, погрешность обусловлена несовпадением аналитического сигнала (E) в точке эквивалентности и конечной точке титрования и связана с $E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}}$.

Расчет индикаторной погрешности достаточно прост. Если $E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}}$ меньше $E_{ТЭ}$, т. е. определяемый компонент (например, Red_1) недотитрован, погрешность имеет отрицательный знак. Для ее расчета используют уравнение Нернста для системы Ox_1/Red_1; равновесный потенциал при этом равен $E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}}$:

$$E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}} = E^{0\prime}_{Ox_1/Red_1} - \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{1-f}{f}.$$

Следовательно, погрешность равна

$$ПТ = f - 1 = -\frac{[Red_1]}{[Red_1]+[Ox_1]} = -\frac{a}{1+a}, \text{ где } a = 10^{\frac{(E^{0\prime}_{Ox_1/Red_1} - E^{0\prime}_{In_{Ox}/Red})n}{0{,}059}}.$$

Если $E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}}$ больше $E_{ТЭ}$, т. е. определяемый компонент перетитрован, погрешность имеет положительный знак и ее рассчитывают с использованием уравнения Нернста для системы Ox_2/Red_2:

$$E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}} = E^{0\prime}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0{,}059}{n}\lg(f-1).$$

Тогда

$$ПТ = f - 1 = 10^{\frac{(E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}} - E^{0\prime}_{Ox_2/Red_2})n}{0{,}059}}.$$

Если определяемое вещество — окислитель, то для расчетов погрешности титрования используют формулы (9.53) и (9.54), подставляя, как и в первом случае, $E^{0\prime}_{In_{Ox}/In_{Red}}$ вместо равновесного потенциала.

Практическое применение

Стандартные вещества. В табл. 9.13 приведены первичные и вторичные стандартные вещества. Вторичные стандартные вещества, как правило, дают название методу титрования.

Предварительное окисление и восстановление. Определяемые элементы могут находиться в растворе в разных степенях окисления. До начала титрования нужно количественно перевести их в одну степень окисления, подходящую для взаимодействия с титрантом. Для этого используют окислители или восстановители более сильные, чем определяемые вещества. При этом избыток этих вспомогательных реагентов должен быть удален из раствора полностью и быстро.

Таблица 9.13. Методы окислительно-восстановительного титрования и стандартные вещества

Метод (титрант)	Первичное стандартное вещество	Реакция	Эквивалент	Индикатор
Перманганатометрия ($KMnO_4$)	$Na_2C_2O_4$	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	$1/5\,KMnO_4$	$KMnO_4$
		$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	$1/2\,Na_2C_2O_4$	
	$K_4Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{4-} - e = Fe(CN)_6^{3-}$	$K_4Fe(CN)_6$	
	As_2O_3	$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	$1/4\,As_2O_3$	
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (соль Мора)	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	
	$Fe(Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2)$	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	Fe	
Иодометрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)		$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	Крахмал
	I_2	$I_2 + 2e = 2I^-$	$1/2\,I_2$	
	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$1/6\,K_2Cr_2O_7$	
	KIO_3	$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$ $(3I_2 = IO_3^-)$	$1/6\,KIO_3$	
	$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	$1/6\,KBrO_3$	
	$K_3Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	$K_3Fe(CN)_6$	
Дихроматометрия ($K_2Cr_2O_7$)	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$1/6\,K_2Cr_2O_7$	Дифениламин и другие редокс-индикаторы
Броматометрия ($KBrO_3$)	$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	$1/6\,KBrO_3$	Метиловый оранжевый, нейтральный красный, хинолиновый желтый и др.
Цериметрия (CeO_2)	$Na_2C_2O_4$	$Ce(IV) + e = Ce(III)$	$Ce(IV)$	Комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина
	As_2O_3	$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	$1/2\,Na_2C_2O_4$	
		$H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$	$1/4\,As_2O_3$	

Наиболее подходящие окислители: 1) *персульфат аммония*, переводящий в кислой среде в присутствии ионов серебра (катализатор) ионы Mn (II), Cr (III) и V (IV) в MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и VO_3^--ионы и разрушающийся при нагревании:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 4SO_4^{2-} + O_2\uparrow + 4H^+$$

2) *висмутат натрия*, окисляющий Mn (II) до MnO_4^-; избыток его можно удалить фильтрованием;

3) *пероксид водорода* илн натрия в кислой или щелочной среде; избыток разрушается при нагревании

$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2\uparrow$$

4) *перманганат калия*, окисляющий Cr (III) до $Cr_2O_7^{2-}$ и V (IV) до VO_3^-; избыток реагента удаляют кипячением с HCl — при этом образуется MnO_2, который отфильтровывают.

В качестве восстановителей применяют: 1) *металлы* (Zn, Cd, Ag, Bi) и амальгамы металлов; их используют в внде гранул, стержней, порошка. Более удобны редукторы — колонки, заполненные гранулами или порошком металлов, через которые пропускают анализируемый раствор (например, редуктор Джонса, заполненный амальгамированным цинком);

2) *хлорид олова (II)*, используемый для восстановления железа (III); избыток реагента удаляют добавлением хлорнда ртути (II):

$$SnCl_4^{2-} + 2HgCl_2 \rightleftharpoons SnCl_6^{2-} + Hg_2Cl_2$$

3) *газообразные восстановители* — диоксид серы, сероводород.

Перманганатометрия. Раствор $KMnO_4$ неустойчив из-за реакции с водой, катализируемой диоксидом марганца на свету:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4OH^-$$

Растворы перманганата калия следует готовить, используя чистую воду (органические примеси в воде могут реагировать с MnO_4^- и давать MnO_2, ускоряющий разложение реагента), отфильтровать от диоксида марганца и хранить в темных склянках; раствор следует выдержать несколько дней для окончания протекания всех процессов. Очевидно, что раствор следует стандартизировать, для чего используют оксалат натрия и другие восстановители (см. табл. 9.13). Реакция

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

автокаталитическая; в роли катализатора выступают образующиеся ионы Mn^{2+} (см. разд. 4.2). Первые капли раствора перманганата калия обесцвечиваются очень медленно даже в горячем растворе. Однако с ростом концентрации Mn^{2+} скорость реакции возрастает.

Перманганатометрия — один из лучших способов определения железа в разных объектах. После растворения образца (руды минерала, сплава) железо оказывается в степени окисления +3, поэтому его предварительно переводят в Fe (II) хлоридом олова (II) или металлами. При растворении часто используют соляную кислоту, поэтому титрование приходится осуществлять в присутствии хлорид-ионов. При этом возможно протекание индуцированной реакции окисления Cl^--ионов перманганат-ионами (см. разд. 4.2).

Индуктором могут служить ионы Fe(II). Постадийное восстановление MnO_4^- сопровождается образованием промежуточных продуктов — Mn(VI), Mn(IV), и Mn(III). Ионы Mn(III) быстро реагируют с хлорид-ионами. Вследствие этого титрование Fe(II) проводят в присутствии защитной смеси Рейнгардта—Циммермана. Эта смесь состоит из серной и фосфорной кислот и сульфата марганца. Фосфорная кислота и ионы Mn(II) обеспечивают понижение потенциала системы Mn(III)/Mn(II) и таким образом предотвращают окисление хлорид-ионов. Фосфорная кислота необходима также для связывания в бесцветный фосфатный комплекс образующегося Fe(III), раствор которого имеет желтую окраску, затрудняющую фиксирование КТТ по окраске перманганат-ионов.

С предварительным восстановлением можно определять V, Mo, W, U, Ti, Nb, Sn, Sb, которые после растворения образцов находятся в растворе в высшей степени окисления.

Перманганатометрию используют для определения нитритов по реакции

$$5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \rightleftharpoons 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Прямое титрованне невозможно, поскольку нитрит в кислой среде неустойчив; поэтому добавляют избыток перманганата н через некоторое время оттитровывают избыток стандартным раствором соли Мора.

Раствор перманганата калия можно использовать для определения нонов, образующих малорастворимые оксалаты (Ca, Mg, Zn, Ba, Pb, Ag, Sr, Co, Th), которые отделяют от раствора, растворяют в кислоте н затем оттитровывают щавелевую кислоту.

Перманганатометрня используется для определения общей окисляемости воды или почвы. Прн этом с MnO_4^--ноном в кислой среде реагируют все органические компоненты (в том чнсле гумнновые кислоты почв н природных вод). Число миллимоль эквнвалентов $KMnO_4$, пошедших на титрование, и является характеристикой окисляемости (по пермаиганату).

Дихроматометрия. Достоинством метода является то, что раствор $K_2Cr_2O_7$ можно приготовить по точной навеске, поскольку $K_2Cr_2O_7$ удовлетворяет всем требованиям первичного стандартного вещества. Раствор $K_2Cr_2O_7$ очень устойчив. Его применяют для определения Fe(II), органических компонентов вод или почв и для оценки окисляемости по дихромату. Индикатором обычно служат редоксиндикаторы — дифениламин (E^0 = 0,76 В) и его производные. При использовании в качестве индикатора дифениламина Fe(II) титруют в присутствии фосфорной кислоты, которая связывает Fe(III) в комплекс, расширяя тем самым область скачка потенциалов на кривой титрования до 0,70—1,25 В (см. рис. 9.30). Механизм реакций с участием ионов $Cr_2O_7^{2-}$ сложен. Скорость реакции зависит от многих факторов, в том числе от концентрации Fe (II), поэтому вблизи ТЭ титрование следует вести медленно. Замедленность некоторых реакций (например, с органическими соединениями) заставляет часто прибегать к обратному титрованию: раствор определяемого вещества кипятят с избытком $K_2Cr_2O_7$, а избыток оттитровывают раствором соли Мора (так определяют окисляемость воды).

Бромато метрия. Реакция титрования броматом калия протекает до ТЭ (в присутствии избытка восстановителя) с образованием бромид-ионов:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$$

При добавлении лишней капли бромата протекает реакция

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$$

Образующийся бром может бромировать органические соединения, например красители метиловый оранжевый и нейтральный красный (необратимые редокс-индикаторы) или хинолиновый желтый (бромируется обратимо). По исчезновению окраски красителей судят о конечной точке титрования. Реакцию проводят в кислой среде (pH 1). Достоинством метода является устойчивость и чистота бромата калия. Броматометрия — лучший метод определения сурьмы и олова:

$$SbCl_6^{3-} - 2e \rightleftharpoons SbCl_6^-$$

Метод применяют также для определения мышьяка, железа и органических соединений. Скорость реакции с восстановителями возрастает в присутствии солей ртути (II).

Иодометрия, иодиметрия. Реакция окисления — восстановления с участием иода обратима:

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad (E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}62 \text{ В}).$$

Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I_3^-, поэтому при титровании протекает реакция

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \quad (E^0_{I_3^-/3I^-} = 0{,}54 \text{ В}).$$

Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E^0_{I_3^-/3I^-}$, а многих окислителей — выше, поэтому система служит для определения и окислителей, и восстановителей.

При прямом *определении восстановителей* рабочим раствором служит раствор иода, который готовят растворением смеси I_2 (очищенного сублимацией) с KI в очищенной от ионов металлов воде (реакция иодида с кислородом ускоряется в их присутствии). Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления иодида и улетучивания образовавшегося иода. Можно приготовить раствор по точной навеске, но следует проверить его концентрацию по первичному стандартному веществу, например As_2O_3.

Метод титрования раствором иода иногда называют *иодиметрией*. Его используют для определения мышьяка (III) и мышьяка (V) после предварительного восстановления его до мышьяка (III). При этом к солянокислому раствору As (V) добавляют восстановитель (Zn, CuCl и др.) и отгоняют мышьяк в виде $AsCl_3$. Реакция I_2 с As (III) протекает в щелочной среде, но не следует создавать pH среды выше 10 во избежание взаимодействия I_2 с OH^- с образованием гипоиодида

$$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$$

а в более щелочной среде и иодата. Обычно при титровании добавляют $NaHCO_3$, который образует буферную смесь с угольной кислотой (pH ~ 8). Вместо $NaHCO_3$ рекомендуют также (если раствор сильнокислый) тетраборат или дигидрофосфат натрия.

Прямая реакция восстановления иода идет быстро, но обратная реакция окисления иодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор иодида для *определения окислителей* путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы иодида (например KI) неустойчивы, поскольку иодид окисляется кислородом воздуха. Поэтому используют *заместительное титрование* — добавляют к окислителю избыток иодида, а выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Этот метод иазывают *иодометрией*. Индикатором, так же как и в иодиметрии, служит крахмал.

Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его готовят из пентагидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ с добавкой карбона-

та натрия. Раствор неустойчив. В нем возможно, с одной стороны, окисление $S_2O_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и S (при этом концентрация $S_2O_3^{2-}$ уменьшается); с другой стороны, при pH 5 (а такова среда в воде, поглотившей диоксид углерода) происходит реакция

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^- = HSO_3^- + S\downarrow$$

Образующийся HSO_3^- реагирует с иодом, но $f_{экв} = ½$ (в отличие от $S_2O_3^{2-}$, имеющего в реакции с иодом $f_{экв} = 1$), поэтому, несмотря на уменьшение концентрации $S_2O_3^{2-}$, расход иода на реакцию увеличивается, что равноценно повышению концентрации раствора тиосульфата натрия. Добавление Na_2CO_3 и предохранение его от CO_2 с помощью хлоркальциевой трубки стабилизирует раствор. Рекомендуют также добавлять немного фенола или хлорамина для уничтожения серных бактерий, способствующих разложению реагента.

Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия. Процесс осуществляется в два этапа. На первом — дихромат калия добавляют к иодиду:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски иодкрахмального комплекса:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Непосредственное титрование тиосульфата раствором $K_2Cr_2O_7$ (таким удобным первичным стандартным раствором) невозможно из-за нестехиометричности реакции. Реакция между $S_2O_3^{2-}$ и I_2 протекает по стадиям:

$$S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons \underset{\text{промежуточное соединение}}{S_2O_3I^-} + 2I^-$$

$$S_2O_3I^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + I^-$$

В избытке I^- (вблизи ТЭ) возможна реакция

$$2S_2O_3I^- + I^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + I_3^-$$

Кроме того, избыток иодида медленно окисляется кислородом воздуха. Поэтому иногда после титрования синяя окраска иодкрахмального комплекса восстанавливается.

Иодометрическое титрование используют для определения очень многих окислителей. Иодометрия — лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди (в сплавах, рудах, высокотемпературных сверхпроводниках):

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow + I_2$$

Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы Cu^{2+}/Cu^+ ($E^0 = 0{,}15$ В) связывается в малорастворимый иодид меди, что приводит к образованию системы Cu^{2+}/CuI ($E^0 = 0{,}86$ В, подробнее см. разд. 6.3.3). Титрование следует проводить при pH ~ 2—4; в более щелочных средах образуются $CuOH^-$-ионы, в кислых средах возможно окислеиие иодида кислородом (особенно в присутствии оксидов азота, которые могут остаться в растворе после растворения образцов в азотной кислоте).

Из мешающих элементов отметим железо (III), также реагирующее с иодидом с выделением иода. Его влияние устраняют добавлением фторида аммоиия (или фосфорной кислоты).

9.2.7. Осадительное титрование

Методы осадительного титрования имеют ограниченное значение. Лишь очень немногие процессы осаждения отвечают всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии. Ограничения связаны главным образом с неколичественным и нестехиометрическим протеканием реакций. Необходимым требованиям удовлетворяют с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра (аргентометрия), а также ряда соединений ртути (I).

Кривые титрования

В процессе титрования изменяется концентрация осаждаемого иона, например A, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах p[A]—f (логарифмические кривые) или [A]—f (линейные кривые). В зависимости от стехиометрии осадка логарифмические кривые могут быть симметричными (если образуется осадок типа AB) и асимметричными (если образуется осадок состава A_mB_n).

Для построения кривых титрования галогенид-ионов раствором $AgNO_3$ используют формулы (9.11), (9.14) и (9.17):

до ТЭ $\text{p}\Gamma = -\lg c_0 - \lg(1-f)$,

в ТЭ $\text{p}\Gamma = ½\,\text{p}K_s$,

за ТЭ $\text{p}\Gamma = \text{p}K_s + \lg c_T + \lg(f-1)$.

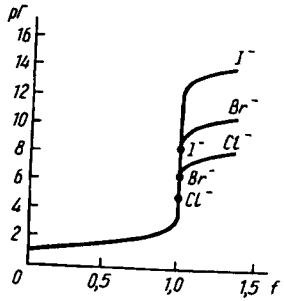


Рис. 9.31. Кривые осадительного титрования растворов галогенидов раствором нитрата серебра

Кривые титрования (рис. 9.31) симметричны относительно ТЭ. Индекс крутизны, например для кривой титрования хлорида,

$$\eta = \Delta pCl^-/\Delta V = $$
$$= (6,75-3,0)/(1,01-0,99)\cdot 10,0 = 19.$$

Чем меньше произведение растворимости осадка и больше исходная концентрация, тем больше скачок титрования (рис. 9.31) и индекс крутизны, а следовательно, тем меньше погрешность титрования.

Титрование смесей ионов. Необходимым условием раздельного титрования ионов A_1 и A_2, образующих малорастворимые соединения с титрантом, является значительное различие их произведений растворимости.

Например, кривая титрования смеси ионов Cl^-, Br^- и I^- ($K_s = 1,8\cdot10^{-10}$; $5,2\cdot10^{-13}$ и $8,3\cdot10^{-17}$, соответственно) в равных концентрациях имеет три скачка. Кривая искажена из-за загрязнения одного галогенида серебра другим. Загрязнение может быть следствием адсорбции (особенно сильно адсорбируются I^--ионы на осадке AgI) и образования твердых растворов (например, при титровании смеси Cl^- и Br^-, поскольку AgCl и AgBr имеют одинаковую кубическую решетку).

Способы обнаружения конечной точки титрования

Метод Мора. Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок Ag_2CrO_4, более растворимый, чем галогениды серебра ($s_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{K_s/4} = 6,5\cdot10^{-5}$ М, $s_{AgCl} = 1,3\cdot10^{-5}$ М, $s_{AgBr} = 7,2\cdot10^{-7}$ М). При титровании хромат серебра не образуется, пока не будет оттитрован галогенид-ион. Важно правильно выбрать концентрацию хромат-ионов. Если она будет очень мала, потребуется слишком большой избыток ионов серебра для образования наблюдаемого визуально осадка. При слишком большой концентрации CrO_4^{2-} образование осадка начинается раньше, чем оттитруется галогенид-ион. В пределах погрешности титрования ±0,1% концентрацию CrO_4^{2-} можно изменять от 0,35 М до $1,1\cdot10^{-4}$ М (при $c^0_{Cl^-} = 0,1$ М).

При погрешности –0,1% $[Cl^-] = 1,0\cdot10^{-4}$ М, следовательно, $[Ag^+] = K_{s,AgCl}/[Cl^-] = 1,8\cdot10^{-6}$, отсюда

$$[CrO_4^{2-}] = K_{s,Ag_2CrO_4}/[Ag^+]^2 = 0,35 \text{ М}.$$

При погрешности +0,1% $[Ag^+] = 1\cdot10^{-4}$ М, следовательно, $[CrO_4^{2-}] = 1,1\cdot10^{-4}$ М.

На практике обычно создают концентрацию CrO_4^{2-}, равную 0,01—0,005 М.

Титрование по методу Мора следует проводить в слабокислой среде. В кислой среде необходимо учитывать протолитическую реакцию

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \text{ и } 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

В щелочной среде следует иметь в виду возможность протекания реакций

$$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons AgOH\downarrow$$
$$2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

Метод Мора непригоден для определения иодид- и тиоцианат-ионов.

Метод Фольгарда. Метод основан на титровании раствора ионов Ag^+ раствором KSCN в присутствии ионов Fe (III):

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow$$
$$Fe^{3+} + nSCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_n^{(3-n)+}$$

После оттитровывания ионов Ag избыток титранта образует с ионами Fe^{3+} красный комплекс. Обычно создают концентрацию Fe(III) около 0,01 М. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов (Cl^-, Br^-, CN^-, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}) этим методом используют обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра. После образования осадка оттитровывают избыток Ag^+ стандартным раствором KSCN в присутствии раствора хлорида железа (III). При образовании осадков, менее растворимых, чем AgSCN, возможно непосредственное титрование избытка Ag^+ над осадком, но при определении Cl^- более растворимый AgCl может частично перейти в AgSCN, поэтому необходимо отделить его (фильтрованием или добавлением тяжелого органического растворителя, покрывающего осадок и предохраняющего его от контакта с раствором).

Метод Фаянса (титрование с адсорбционными индикаторами). В процессе титрования поверхность осадка приобретает некоторый заряд (см. правила адсорбции в разд. 9.15). Например, при титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра осадок AgCl до ТЭ заряжен отрицательно вследствие адсорбции собственных Cl^--ионов. После ТЭ осадок перезаряжается и становится положительно заряженным из-за адсорбции

Ag^+-ионов. Если в растворе присутствуют заряженные ионы красителя, то они могут служить противоионами и придавать осадку окраску. Например, флуоресцеин — слабая органическая кислота желто-зеленого цвета, диссоциирует с образованием аниона, который адсорбируется на положительно заряженном осадке AgCl после ТЭ. При адсорбции окраска красителя изменяется на розовую (возможно, из-за образования малорастворимого комплекса с ионами серебра).

При титровании с адсорбционными индикаторами существенно значение pH, поскольку должна доминировать ионная форма индикатора. Поэтому при титровании в более кислой среде следует использовать краситель с более сильными кислотными свойствами, например дихлорфлуоресцеин вместо флуоресцеина.

Необходимым условием применения адсорбционного индикатора является его способность служить противоионом, но не вытеснять первично-адсорбированный ион осадка. Однозарядные анионы замещают друг друга на поверхности галогенида серебра в порядке, коррелирующем с поляризуемостью или с нуклеофильной способностью анионов (соблазнительно усмотреть связь с растворимостью солей серебра, но ее нет). При pH 7 порядок замещения таков: I^-, CN^- > SCN^- > Br^- > анион эозина > Cl^-, анион дихлорфлуоресцеина > CH_3COO^- > анион флуоресцеина > NO_3^-, ClO_4^-.

Таким образом, при pH 7 анион будет служить индикатором, если он стоит в этом ряду правее определяемого иона. При титровании следует избегать больших концентраций электролита, поскольку он может конкурировать с красителем.

Метод Гей-Люссака. Это самый старый метод, основанный на визуальном наблюдении просветления раствора в ТЭ или равного помутнения при добавлении капли титранта и определяемого вещества к капле раствора вблизи ТЭ (до и после нее). Метод имеет историческое значение, хотя он отличается высокой точностью, и с его помощью были определены атомные массы галогенов.

Погрешности титрования

Как и при любом титровании, здесь возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности связаны с крутизной кривой титрования. Стандартное отклонение значения объема в точке эквивалентности тем меньше, чем больше крутизна, а следовательно, тем меньше, чем больше концентрация определяемых ионов и меньше растворимость образующегося осадка.

Систематическая погрешность связана с несовпадением ТЭ и КТТ. Если образуется малорастворимое соединение типа AB, то при недотитровывании, когда $f < 1$, погрешность отрицательна, при перетитровывании, когда $f > 1$, — положительна.

В КТТ концентрация иона (скажем, галогенида) складывается из концентрации недотитрованного (или перетитрованного) иона, т. е. $c_0(1-f)$ (или $c_0(f-1)$), концентрации ионов, поступающих за счет растворимости осадка AgГ, которая равна $[Ag^+]_{КТТ}$ (или $[Г]_{КТТ}$):

$$[Г]_{КТТ} = c_0(1-f) + [Ag^+]_{КТТ}. \qquad (9.64)$$

$$[Ag^+]_{КТТ} = c_0(f-1) + [Г]_{КТТ}, \qquad (9.65)$$

где $c_0 = c_{0,Г} = c_{0,Ag}$.

В то же время

$$[Г]_{КТТ} = K_{s,AgГ} / [Ag^+]_{КТТ},$$

отсюда

$$ПТ = 1 - f = \frac{[Г]_{КТТ} - [Ag^+]_{КТТ}}{c_0} = \frac{[Г]_{КТТ} - K_s/[Г]_{КТТ}}{c_0} \qquad (9.66)$$

и

$$ПТ = f - 1 = \frac{[Ag^+]_{КТТ} - [Г]_{КТТ}}{c_0} = \frac{[Ag^+]_{КТТ} - K_{s,AgГ}/[Ag^+]_{КТТ}}{c_0}. \qquad (9.67)$$

Как видно, систематическая погрешность тем меньше, чем больше концентрация определяемого вещества и титранта и чем ближе КТТ к точке эквивалентности.

Для учета погрешности титрования рекомендуется проводить контрольный опыт: добавляют раствор нитрата серебра к суспензии карбоната кальция в присутствии хромата до появления красной окраски. Найденный объем учитывают при вычислении результата.

Погрешность титрования по методу Фольгарда можно рассчитать по уравнению

$$ПТ = \frac{[SCN^-]_{КТТ} - [Ag^+]_{КТТ}}{c_{0,Ag}}.$$

Концентрация тиоцианат-иона в конечной точке титрования представляет собой сумму концентраций несвязанных тиоцианат-ионов и комплекса $Fe(SCN)^{2+}$:

$$[SCN^-]_{КТТ} = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}].$$

Следовательно,

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{Fe(SCN)}^{2+}] + K_s/[\text{Ag}]_{\text{КТТ}} - [\text{Ag}^+]_{\text{КТТ}}}{c_{0,\text{Ag}}}.$$

Экспериментально установлено, что красную окраску комплекса Fe(SCN)^{2+} можно наблюдать при концентрации не менее $6{,}4\cdot10^{-6}$ М. В точке эквивалентности при титровании, скажем, хлорид-иона

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = 0{,}3\cdot10^{-6}\ \text{М}.$$

При условии, что $[\text{Ag}^+]_{\text{КТТ}} = [\text{Ag}^+]_{\text{ТЭ}}$ и принимая $c_{0,\text{Ag}^+} = 0{,}1$ М, получаем

$$\text{ПТ} = \frac{6{,}4\cdot10^{-6} + 0{,}3\cdot10^{-6} - 0{,}3\cdot10^{-6}}{0{,}1} = 6{,}4\cdot10^{-5},\ \text{или}\ 6{,}4\cdot10^{-3}\ \%.$$

Применение осадительного титрования

Из всех осадительных методов наиболее широко применяют аргентометрию. Это лучший способ определения больших количеств хлорид- и бромид-ионов, а по методу Фаянса — иодид-ионов.

Из других методов можно упомянуть меркурометрическое определение галогенидов, например по реакции

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$$

В качестве индикатора рекомендуется дифенилкарбазон, образующий с избытком Hg_2^{2+}-ионов комплекс фиолетового цвета.

9.3. Кинетические методы анализа

Кинетические методы основаны на использовании зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, а в случае каталитических реакций и от концентрации катализатора:

$$v = kc_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n c_{\text{кат}}, \qquad (9.68)$$

где k — константа скорости каталитической реакции; c_{A}, c_{B} и $c_{\text{кат}}$ — концентрации реагирующих веществ и катализатора соответственно.

Аналитическим сигналом в кинетических методах является скорость процесса или пропорциональная ей величина.

Реакция, положенная в основу определения вещества кинетическим методом, называется *индикаторной*. Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости индикаторного процесса, — *индикаторным*.

Так, в кинетических методах довольно часто в качестве индикаторной применяют реакцию

$$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Индикаторным веществом при этом может быть пероксид водорода или нод. Для наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени можно использовать самые разные методы. Так, при использовании указанной выше индикаторной реакции за изменением во времени концентрации пероксида водорода наблюдают титриметрическим методом, концентрации иода — спектрофотометрическим, фиксируя изменение содержания иодкрахмального комплекса.

К индикаторной реакции предъявляется ряд требований. Во-первых, за время наблюдения не должна практически меняться концентрация определяемого компонента. Катализатор, как известно, не расходуется в процессе реакции. Если определяемым является одно из реагирующих веществ, то с достаточной точностью его можно определять в тот начальный период реакции, когда его концентрация изменилась не более чем на 5%. Во-вторых, при протекании индикаторной реакции необходимо наличие быстрого, простого и доступного метода наблюдения за скоростью индикаторного процесса, т. е. за изменением концентрации индикаторного вещества во времени. В-третьих, скорость индикаторной реакции должна находиться в определенных пределах. Оптимальное время наблюдения за скоростью индикаторного процесса 5—15 мин. Очень медленные реакции нецелесообразно использовать, так как удлиняется время анализа; очень быстрые реакции требуют специальных методов наблюдения за скоростью процесса. Следует, однако, отметить, что с развитием методов изучения быстрых процессов все чаще используют в качестве индикаторных реакции, протекающие с большой скоростью ($\tau_{1/2} < 10$ с).

Рассмотрим способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений. Если индикаторным веществом будет продукт реакции С и его текущую концентрацию обозначить через x, то скорость реакции можно выразить как

$$\frac{\text{d}x}{\text{d}t} = kc_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n. \qquad (9.69)$$

В самом простом случае (например, при начальной скорости, т. е. на начальной стадии реакции) не только концентрация определяемого вещества (пусть это будет В), но и концентрация вещества А могут практически

не изменяться за время наблюдения за скоростью процесса. Тогда, проинтегрировав уравнение (9.69), получаем

$$x = kc_A^m c_B^n t \,. \qquad (9.70)$$

Вариант кинетического метода, основанный на использовании уравнения (9.70), когда наблюдается линейная зависимость между концентрацией индикаторного вещества и временем, называют *дифференциальным вариантом*. Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ за время наблюдения за скоростью реакции заметно меняется (более чем на 10%), то между концентрацией индикаторного вещества и временем существует более сложная (например, логарифмическая, обратная и т. д.) зависимость. Такой вариант называют *интегральным*. Так как для расчета неизвестной концентрации определяемого соединения удобно использовать прямолинейные участки кинетических кривых, то в случае интегрального варианта часто строят зависимости концентрация индикаторного вещества — время в полулогарифмических, обратных или других координатах. Характер кинетических кривых, а следовательно, и использование дифференциального или интегрального варианта кинетических методов анализа определяется типом индикаторной реакции, ее механизмом.

Существуют три основных способа определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений: способ тангенсов, способ фиксированного времени и способ фиксированной концентрации.

Способ тангенсов предусматривает построение кинетических кривых при известных концентрациях определяемого вещества (рис. 9.32, *а*). Тангенс угла наклона кинетических кривых $\mathrm{tg}\alpha$ характеризует при этом скорость индикаторной реакции и зависит от концентрации определяемого вещества [см. уравнение (9.70)]. Затем строят градуировочный график в координатах $\mathrm{tg}\alpha$ — концентрация определяемого соединения.

Способ фиксированного времени заключается в следующем. При строго фиксированном времени протекания реакции определяют концентрацию индикаторного вещества в пробах, содержащих разные, известные количества определяемого соединения. Градуировочный график строят в координатах концентрация индикаторного вещества, определенная при фиксированном времени $t_{\text{фикс}}$, — концентрация определяемого соединения (рис. 9.32, *б*). Часто при работе методом фиксированного времени индикаторную реакцию останавливают через определенный промежуток времени резким охлаждением, изменением кислотности раствора, добавлением вещества — ингибитора или каким-то другим способом.

В *способе фиксированной концентрации* в отдельных пробах, содержащих известные концентрации определяемого соединения, проводят индикаторную реакцию до строго фиксированной концентрации индикаторного вещества $x_{\text{фикс}}$. Градуировочный график строят в координатах величина, обратная времени достижения фиксированной концентрации, — концентрация определяемого соединения (рис. 9.32, *в*).

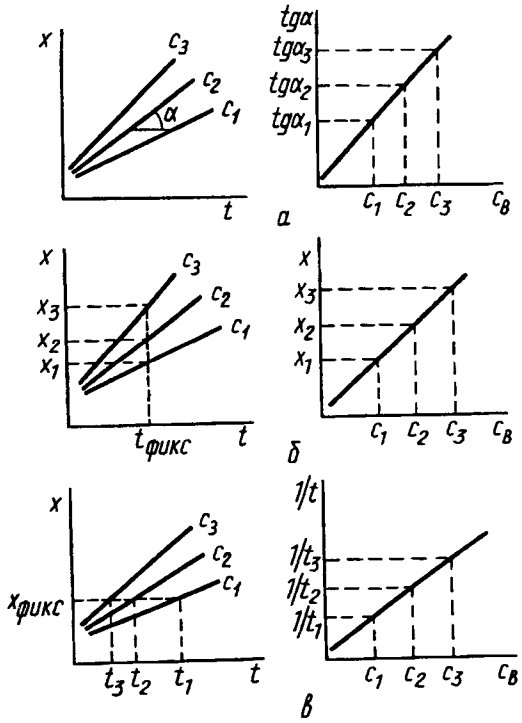


Рис. 9.32. Способы определения концентрацин по данным кинетических измерений:

а — тангенсов; *б* — фиксированного временн; *в* — фиксированной концентрации (*x* — концентрация индикаторного вещества, *t* —время, $c_3 > c_2 > c_1$ — концентрацин определяемого соеднненя В)

Все три описанных способа были рассмотрены для дифференциального варианта кинетических методов. В интегральном варианте все способы определения неизвестной концентрации вещества аналогичны, лишь между концентрацией индикаторного вещества и временем реакции существует более сложная функциональная зависимость. Напомним, что в этом случае находят функции концентрации индикаторного вещества, линейно изменяющейся во времени (логарифмическая, обратная и т. д.).

В кинетических методах наиболее часто применяют способ тангенсов как наиболее точный (использует большое число экспериментальных

данных) и универсальный (применим, например, для реакций с индукционным периодом). Реже применяют способы фиксированного времени и фиксированной концентрации, хотя они более просты и менее трудоемки. Способ фиксированной концентрации используют обычно при автоматизации химического анализа, способ фиксированного времени — при проведении серийных анализов.

В специальной литературе описаны и другие способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений (метод непосредственного дифференцирования, метод добавок, метод одновременного компарирования и т. д.). Однако все эти способы являются модификацией тех трех способов, которые описаны выше.

Как уже отмечалось, за изменением концентрации индикаторного вещества во времени можно наблюдать любым методом и при построении кинетических кривых (см. рис. 9.32) вместо концентрации образующегося продукта (x) использовать пропорциональную ей величину — оптическую плотность, силу тока, потенциал системы и т. д. Чаще всего для наблюдения за скоростью индикаторного процесса используют спектрофотометрические и люминесцентные, реже — электрохимические, термометрические и титриметрические методы.

Аналитические характеристики кинетических методов нужно рассматривать раздельно для их каталитического и некаталитического вариантов. Если определяемым является одно из реагирующих веществ индикаторной реакции, то это — *некаталитический вариант*. Если определяется катализатор или соединения, взаимодействующие с катализатором, то это — *каталитический вариант*, часто выделяемый в самостоятельную область, получившую название *каталитические методы*. Вещества, взаимодействующие с катализатором, обычно меняют его каталитическую активность, увеличивая ее (*активаторы*) или уменьшая (*ингибиторы*).

Аналитические характеристики некаталитических и каталитических кинетических методов различны (табл. 9.14). *Некаталитические методы* не отличаются высокой чувствительностью — чувствительность их определяется, как правило, методом, выбранным для наблюдения за скоростью индикаторного процесса, но они селективны, позволяют часто определять в смеси близкие по свойствам вещества без их предварительного разделения. Например, если два сходных по химическим свойствам соединения A и B реагируют с одним и тем же реагентом R, образуя соответственно продукты P_1 и P_2:

$$A + R \xrightarrow{k_1} P_1$$

$$B + R \xrightarrow{k_2} P_2$$

то при условии, что $\frac{k_1}{k_2} \geqslant 500$, возможно определять в начальный период реакции вещество A на фоне B с погрешностью $\leqslant 1\%$. Таким образом, чтобы определить один из компонентов в смеси с достаточной точностью, необходимо относительно большое различие в константах скорости реакций этих компонентов с одним и тем же реагентом. Добиться этого можно, меняя температуру системы, подбирая соответствующие растворители, и т. д.

Таблица 9.14. **Характеристики каталитических и некаталитических кинетических методов анализа**

Характеристика	Каталитические кинетические методы	Некаталитические кинетические методы
Минимально определяемые концентрации	$10^{-6}-10^{-5}$ мкг/мл ($10^{-12}-10^{-10}$ М)	$10^{-2}-10^{-1}$ мкг/мл ($10^{-6}-10^{-4}$ М)
Селективность	Как правило, необходимо предварительное отделение элемента-катализатора от веществ, влияющих на скорость реакции	Позволяют определить индивидуальное вещество в смеси близких по свойствам соединений без предварительного разделения
Типы наиболее часто используемых индикаторных реакций	Каталитические реакции окисления—восстановления; реакции, в результате которых появляются каталитические полярографические токи, ферментативные процессы	Реакции превращения органических соединений; ферментативные процессы; реакции замещения во внутренней сфере комплексных соединений, в том числе быстрые реакции
Обычно используемые методы наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества	Любые быстрые и точные инструментальные методы. Чаще всего оптические и электрохимические методы	То же. В случае быстрых реакций струйные и релаксационные методы с оптической регистрацией
Определяемые вещества	Катализаторы гомогенных процессов, чаще всего ионы переходных металлов и органические соединения — активаторы и ингибиторы	Органические соединения; компоненты смесей близких по свойствам элементов (РЗЭ, щелочноземельные, платиновые металлы)

Если константы скорости реакций близких по свойствам компонентов смеси с реагентом мало отличаются друг от друга, а увеличить различие до предела, позволяющего пренебречь более быстро или более медленно протекающей реакцией, не удается, то используют специальные расчетные методы.

Рассмотрим один из наиболее простых — *метод логарифмической экстраполяции.*

Если взять избыток реагента R по отношению к компонентам A и B, то реакции веществ A и B с реагентом R будут псевдопервого порядка:

$$A \xrightarrow{k_1} P_1$$

$$B \xrightarrow{k_2} P_2$$

Тогда концентрация веществ $[A]_t$ и $[B]_t$ в каждый момент времени t может быть выражена как

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t},$$

$$[B]_t = [B]_0 e^{-k_2 t},$$

где $[A]_0$ и $[B]_0$ — начальные концентрации веществ A и B.

Суммарное содержание компонентов A и B в каждый момент времени t равно

$$[A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 e^{-k_2 t}. \qquad (9.71)$$

Если скорость реакции компонента A с реагентом больше скорости реакции с ним компонента B, то в какой-то момент времени $[A]_t \cong 0$ и величиной $[A]_0 e^{-k_1 t}$ можно пренебречь по сравнению с величиной $[B]_0 e^{-k_2 t}$. Тогда, логарифмируя уравнение (9.71), имеем

$$\ln\{[A]_t + [B]_t\} = -k_2 t + \ln[B]_0. \qquad (9.72)$$

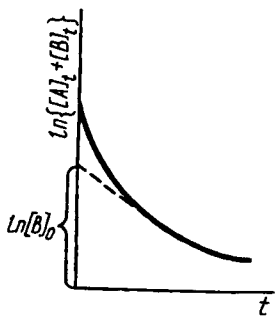


Рис. 9.33. Метод логарифмической экстраполяции для смеси веществ A и B

График зависимости $\ln\{[A]_t + [B]_t\}$ от времени (рис. 9.33) позволяет определить начальную концентрацию $[B]_0$ в смеси. Значение $[A]_0$ находят, вычитая $[B]_0$ из общей начальной концентрации смеси, определенной независимым методом. Если в результате взаимодействия компонентов A и B вместо продуктов P_1 и P_2 образуется один и тот же продукт P, то на оси ординат вместо величины $\ln\{[A]_t + [B]_t\}$ можно откладывать равную ей величину $\ln\{[P]_\infty - [P]_t\}$, где $[P]_\infty$ и $[P]_t$ — соответственно концентрация продукта после завершения реакции и в текущий момент времени. Концентрацию $[A]_0$ в этом случае, если на конечных стадиях механизм реакции не меняется, можно определить, зная $[B]_0$ и $[P]_\infty$.

В специальной литературе описаны и другие методы определения компонентов в смеси близких по химическим свойствам соединений некаталитическими кинетическими методами. Эти методы применяют при анализе смесей органических соединений (спиртов, сахаров, аминов) и смесей таких близких по свойствам ионов металлов, как щелочноземельные и редкоземельные элементы.

Каталитические методы анализа отличаются высокой чувствительностью. Представим кинетическое уравнение (9.68) в виде

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k c_A^m c_B^n c_{кат} \qquad (9.73)$$

и преобразуем его в выражение

$$c_{кат} = \frac{\Delta x}{\Delta t k c_A^m c_B^n}. \qquad (9.74)$$

Подставим средние, наиболее часто используемые числовые значения входящих в него величин: $\Delta t = 10$ мин; концентрации реагирующих веществ 1 М; $k = 10^8$ (время в минутах), $\Delta x = 10^{-7}$ М (как минимально определяемую спектрофотометрическим методом концентрацию индикаторного вещества). В результате получим для $c_{кат}$ величину, равную 10^{-16} М, или 10^{-11} мкг/мл (для соединений с молекулярной массой $\simeq 100$).

Конечно, такие теоретически рассчитанные количества вещества каталитическими методами не могут быть определены, так как протекают некаталитическая и каталитическая реакции. Последняя обусловлена присутствием примесей в реактивах и воде или другом растворителе. Все это создает «фон», колебания которого ограничивают предел обнаружения катализатора. Повысить реальную чувствительность каталитических методов можно, прежде всего, увеличив k [см. уравнение (9.74)], применяя активаторы, меняя растворитель, температуру или уменьшая Δx при использовании более чувствительных методов наблюдения за скоростью реакции. Чувствительность каталитических методов (см. табл. 9.14) для многих неорганических веществ сравнима с чувствительностью масс-спектральных и активационных методов анализа, для органических — с наиболее чувствительными вариантами хроматографии. В отдельных случаях (например, для серебра, хрома, кобальта) каталитические методы — наиболее чувствительные из всех известных методов анализа. Отметим при этом, что преимуществом каталитических методов является сочетание высокой чувствительности с простотой аппаратурного оформления и методики проведения анализа.

Каталитические методы в отличие от некаталитических неселективны. Можно, варьируя условия проведения реакции (концентрация реагентов, pH, природа растворителя), используя активаторы и различные маскирующие вещества, добиться того, что катализатором в индикаторной реакции будет только одно соединение — определяемый компонент. Но и в этом случае большое число веществ, взаимодействующих с катализатором или другими компонентами реакции, может заметно менять скорость процесса и тем самым мешать проведению анализа. При определении соединения-катализатора в многокомпонентных смесях обычно отделяют определяемый компонент от мешающих веществ и основы анализируемого объекта. Развиваются также методы анализа, сочетающие различные методы отделения с каталитическим методом определения. Примером могут служить экстракционно-каталитические методы, в которых определяемый катализатор предварительно выделяют экстракцией, или сорбционно-каталитический метод, в котором индикаторные каталитические реакции проводят на сорбентах различной природы (бумага, силикагель, пенополиуретан и т. д.).

Среди каталитических методов высокую чувствительность и селективность имеют *ферментативные методы*, основанные на использовании реакций, катализируемых ферментами — биологическими катализаторами, ускоряющими химические процессы в живых организмах (см. разд. 9.4). Часто в этих случаях используют ферментные электроды (см. гл. 10).

Кинетические методы при условии строгого соблюдения условий проведения анализа не уступают другим методам по точности, достаточно экспрессны, легко поддаются автоматизации. В практике аналитической химии эти методы применяют при анализе смесей близких по свойствам органических соединений (некаталитический вариант); определения микроколичеств металлов первого переходного ряда и группы платиновых металлов, ряда анионов (I^-, Cl^-, Br^-) (каталитический метод). Органические вещества, особенно токсичные и лекарственные препараты, определяют как по их собственному каталитическому действию, так и их активирующему либо ингибирующему действию на металлы-катализаторы. Каталитические методы используют в анализе промышленных, биологических объектов и объектов окружающей среды.

9.4. Биохимические методы

Среди современных методов химического анализа важное место занимают биохимические методы. Все более широкое использование этих методов связано, во-первых, с возможностями решения с их помощью ряда актуальных задач аналитической химии и, во-вторых, с тем, что с развитием биологии, биохимии, методов разделения и очистки веществ все более доступными и дешевыми становятся средства для проведения такого анализа.

К биохимическим методам относят методы, основанные на использовании процессов, происходящих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т. п.). Аналитическим сигналом при этом чаще всего являются либо начальная скорость процесса (см. разд. 9.3), либо коиечная концентрация одного из продуктов реакции, определяемая любым инструментальным методом (спектрофотометрическим, люминесцентным, электрохимическим и т. д.). Рассмотрим сущность и области применения биохимических методов.

Среди разновидностей биохимических методов химического анализа (иммунохимических, ферментативных, РНК и ДНК-зондов и др.) наиболее часто используют ферментативные и иммунохимические.

Ферментативные методы

Ферментативные методы основаны на использовании реакций, катализируемых *ферментами — биологическими катализаторами*, отличающимися высокой активностью и избирательностью действия.

Многие ферменты — комплексы, состоящие из нескольких молекул белка (*субъединиц*), соединенных между собой нековалентными связями. Установлено, что белковая часть фермента (*апофермент*) может быть связана с небелковыми компонентами (*кофакторами*); такой комплекс называется холоферментом.

Активным центром фермента называют участок молекулы, на котором происходит превращение *субстрата* (вещества, катализируемого ферментом). Иногда выделяют участок, связывающий субстрат, и каталитический участок, содержащий каталитически активные группы белка или кофакторы (часто эти участки совпадают). Для многих ферментов, состоящих из субъединиц, характерно наличие так называемых регуляторных участков, которые взаимодействуют с веществами, влияющими на активность фермента, т. е. его *эффекторами — активаторами*, повышающими активность, или *ингибиторами*, понижающими активность фермента (рис. 9.34).

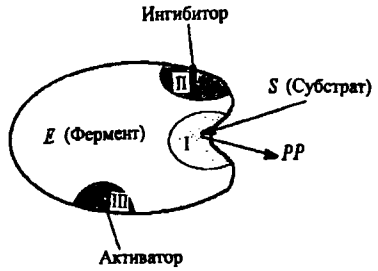


Рис. 9.34. Процессы в активном центре фермента (I) (превращение субстрата) и его регуляторных участках (II, III) (взаимодействие с ингибитором и активатором)

Ферменты обладают рядом уникальных свойств, которые выде-

ляют их на фоне обычных органических катализаторов гомогенного типа. Прежде всего это необычайно *высокая каталитическая активность*. Так, добавка незначительной концентрации фермента ($10^{-9}-10^{-7}$ М) ускоряет превращение субстрата в $10^{8}-10^{12}$ раз. Другое не менее важное свойство ферментов — *избирательность (специфичность)* их действия в отношении структуры субстрата, типа реакции и условий ее проведения. Специфичность определяется способностью фермента превращать только данный тип субстратов в определенных реакциях и условиях. Эти свойства ферментов обусловлены сложной структурой макромолекул белка и сложным механизмом их действия. Механизм этот заключается, в частности, в сорбции субстрата на ферменте и образовании ими активного комплекса в результате гидрофобных, полярных и ионных взаимодействий; в этом комплексе происходит сближение и ориентация реагирующих групп фермента и субстрата. Взаимодействие между ферментом и сорбированным субстратом имеет полифункциональный характер, при котором молекула субстрата подвергается атаке сразу нескольких каталитических групп активного центра фермента, что и обусловливает, в частности, его высокую каталитическую активность.

Важным свойством ферментов, которое необходимо учитывать при практическом их использовании, является *стабильность*, т. е. способность сохранять каталитическую активность в течение достаточно длительного времени. При хранении и особенно в ходе ферментативной реакции фермент может частично или полностью терять свою каталитическую активность (инактивироваться).

Одним из эффективных способов стабилизации ферментов является их *иммобилизация*, т. е. перевод в водонерастворимое состояние путем связывания с носителем или модифицирование водорастворимыми полимерами с полным или частичным сохранением ферментами каталитической активности. Разработаны *физические и химические* способы иммобилизации ферментов. К физическим способам иммобилизации относятся: адсорбция на нерастворимых носителях; включение в по́ры геля или полимера; пространственное отделение фермента от остального объема реакционной системы полупроницаемой перегородкой (мембраной). Химическая иммобилизация осуществляется за счет создания ковалентных связей между белком и носителем с участием «сшивающих» агентов (например, глутарового альдегида).

Повышение стабильности ферментов вследствие иммобилизации значительно облегчает их хранение, транспортировку, применение в экспедиционных условиях, а возможность многократного использования иммобилизованных ферментов значительно снижает стоимость ферментативных методов анализа.

Ферментативными методами можно определять субстраты, активаторы, обратимые и необратимые ингибиторы ферментов. Пределы обнаружения определяемых веществ зависят не только от каталитической активности фермента, но и от других характеристик используемой индикаторной реакции.

Простейшая односубстратная реакция описывается обычно схемой Михаэлиса — Ментен

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (9.75)$$

где E — фермент; S — субстрат; ES —промежуточный комплекс фермента с субстратом (*комплекс Михаэлиса*); P — продукт. При $[E] \ll [S]_0$ начальная стационарная скорость образования продукта описывается уравнением

$$v_0 = \frac{k_{кат}[E][S]_0}{K_m + [S]_0}, \qquad (9.76)$$

где $k_{кат} = k_2$, $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$. Согласно уравнению (9.76), концентрация субстрата $[S]_0$ будет пропорциональна v_0 только при $[S]_0 \ll K_m$. Тогда

$$[S]_0 = \frac{v_0 K_m}{k_{кат}[E]}. \qquad (9.77)$$

Следовательно, верхняя граница определяемых концентраций субстрата ограничена *константой Михаэлиса* (K_m). Нижняя граница определяемых концентраций субстрата определяется величиной v_0, которая может быть зафиксирована с помощью используемого для наблюдения инструментального метода; причем чем выше $k_{кат}$ и [E], тем выше величина v_0 для одного и того же значения $[S]_0$. Таким образом, использование высокоактивного фермента (большое значение $k_{кат}$) и повышение его концентрации в реакционной смеси может существенно снизить предел обнаружения субстрата.

Несколько другие кинетические закономерности следует учитывать при определении тех веществ, которые являются эффекторами ферментов.

Обратимые неконкурентные нигибиторы, взаимодействуя с ферментом, образуют каталитически неактивные комплексы EI по реакции

$$E + I \overset{K_I}{\leftrightarrow} EI, \qquad (9.78)$$

где I —ингибитор; $K_I = [EI]/([E]\cdot[I])$ — константа ингибирования.

Можно показать, что верхняя граница определяемых коицентраций обратимых ингибиторов зависнт от величиины K_I. Аналогичные ограничения существуют и при определении обратимых активаторов ферментов.

Разработано большое число высокочувствительных и селективных ферментативных методов определения субстратов и эффекторов ферментов — неорганических (ионов металлов, анионов) и органических (N-, S-, P-, O-содержащих) соединений. Методы определения эффекторов менее селективны, но часто более чувствительны, чем методы определения субстратов.

В табл. 9.15 приведены некоторые примеры определения субстратов и ингибиторов ферментов.

Таблица 9.15. **Примеры использования ферментов для определения их субстратов (I) и ингибиторов (II)**

Класс ферментов, фермент	Индикаторная реакция	Определяемое вещество	$c_н$*, М
Оксидоредуктазы	Окислительно-восстановительная		
Пероксидаза	Гомованилиновая кислота — H_2O_2	H_2O_2 (I)	$5\cdot10^{-9}$
	о-Дианизидин — H_2O_2	Hg^{2+} (II)	$1\cdot10^{-13}$
Алкогольоксидаза	Этанол — НАД**	Этанол (I)	$1\cdot10^{-5}$
Алкогольдегидрогеназа	Этанол — НАД	Ag^{+} (II)	$1\cdot10^{-11}$
Гидролазы	Гидролиз субстрата		
Уреаза	Гидролиз мочевины	Мочевина (I)	$1\cdot10^{-6}$
Щелочная фосфатаза	Гидролиз *п*-нитрофенилфосфата	Pb^{2+} (II)	$2\cdot10^{-12}$
Кислая фосфатаза	Гидролиз *п*-нитрофенилфосфата	F^{-} (II)	$3\cdot10^{-10}$
Холинэстераза	Гидролиз бутирилтиохолиниодида	Р-содержащие пестициды (II)	$n\cdot10^{-11}$

* $c_н$ — нижняя граница определяемых концентраций.

** НАД — никотинамидадениндинуклеотид.

Ферментативные методы широко применяют при анализе разнообразных объектов — медицинских (биологических жидкостей, крови, тканей живых организмов); пищевых продуктов; фармацевтических препаратов; для непрерывного контроля микробиологических и биохимических процессов в производстве. Эти методы используют для определения токсичных органических и неорганических соединений в объектах окружающей среды — сточных и природных (речных, морских, подземных и др.) водах, почвах, листьях растений и т. д.

Иммунохимические методы анализа

Иммунохимические методы анализа (ИХА) основаны на *специфическом связывании* определяемого соединения — *антигена* соответствующими *антителами* (специфическими белками крови, образующимися в результате иммунологических процессов, направленных на удаление из организма антигенов — генетически чужеродных тел). Иммунохимическая реакция в растворе между антителами и антигенами — сложный процесс, протекающий в несколько стадий. В иммунохимическом анализе принципиально возможно использование только первой стадии, которой является обратимое образование комплекса состава 1:1.

Классические методы иммунохимического анализа основаны на образовании осадка антителами в присутствии антигена. При этом за протеканием этого процесса обычно наблюдают визуально и обнаруживают или полуколичественно определяют относительно высокие концентрации антигена. Эти методы длительны и трудоемки.

Определение малых концентраций комплекса антиген—антитело, образовавшегося в растворе, становится возможным, если в один из исходных компонентов реакционной системы (антиген или антитело) ввести *метку*, которая легко детектируется соответствующим высокочувствительным инструментальным методом. Поскольку комплекс между определяемым соединением (антигеном) и специфическим антителом образуется строго стехиометрично, экспериментально устанавливаемая концентрация метки, входящей в состав образующегося иммунохимического комплекса, непосредственно связана с концентрацией антигена.

Для проведения такого анализа необходимо эффективное отделение комплексов от свободных компонентов. Эта задача достаточно легко решаема, если антиген либо антитело иммобилизовать на твердом носителе. Иммобилизация позволяет предотвратить агрегацию в растворе и разделить иммунные комплексы и свободные компоненты. Возможность прочного связывания на носителе антигенов или антител с сохранением их способности к специфическому образованию иммунных комплексов привела к созданию твердофазных иммунохимических методов, широко используемых в настоящее время в химическом анализе.

Чаще всего в ИХА используют *изотопные, флуоресцентные, ферментные, парамагнитные метки,* которые повышают чувствительность иммунохимических методов в миллионы раз и сокращают время анализа.

Радиоиммунологический метод анализа (РИА) был предложен в конце 50-х годов XX в. Возможность определять метку (изотоп ^{125}I) в

очень малых концентрациях позволила достичь высокой чувствительности анализа (до пкг/мл) при высокой избирательности и экспрессности. За разработку этого метода его авторы Р. Йалоу и С. Берсон были удостоены Нобелевской премии в 1977 г. Недостатками этого метода являются ограниченный срок жизни радиоактивной метки; относительно дорогое оборудование для регистрации радиоактивности; возможность радиоактивного заражения окружающей среды при проведении серийных анализов. В качестве альтернативы радиоактивным меткам было предложено использовать флуоресцентные метки и ферменты.

Иммуноферментный анализ (ИФА) является в настоящее время одним из наиболее активно развивающихся направлений аналитической биохимии. В этом методе высокая чувствительность определения ферментной метки (менее 10^{-12} М) сочетается с уникальной специфичностью иммунохимического анализа. Достижению высокой чувствительности ИФА способствует использование для регистрации активности ферментов различных инструментальных методов — спектрофотометрических, флуориметрических, хеми- и биолюминесцентных, электрохимических.

Использование твердых носителей для иммобилизации антител с последующим специфическим связыванием определяемого соединения на сорбенте и идентификацией образовавшихся иммунокомплексов с помощью меченных ферментами компонентов лежит в основе методов твердофазного (гетерогенного) иммуноферментного анализа.

Метод гомогенного ИФА без использования твердой фазы основан на различии каталитических свойств ферментной метки в свободном виде и в иммунном комплексе. В настоящее время термин «гомогенный иммуноанализ» применяют к любой системе иммуноанализа, в которой специфическая реакция взаимодействия антигена с антителом и регистрация глубины ее протекания осуществляются в гомогенном растворе.

Отсутствие стадии разделения свободного и меченого определяемого соединения привело к сокращению времени проведения анализа до нескольких минут. Это позволило разработать диагностические иммуноферментные тест-системы для экспресс-определения биологически активных соединений в химической токсикологии, фармакологии, эндокринологии.

Иммунохимические методы, основанные на использовании меченых реагентов, широко применяют для определения биологически активных соединений самой разнообразной структуры — от низкомолекулярных гормонов до высокомолекулярных вирусов и целых клеток. Внедрение гомогенного варианта ИФА в область клинической биохимии содействовало созданию высокочувствительных методов определения гормонов, наркотических и лекарственных веществ. Большим преимуществом этого метода является возможность использования малых объемов анализируемой пробы (5—50 мкл) и отсутствие стадии пробоподготовки.

Иммунохимические методы анализа все активнее внедряются в аналитическую практику и используются в различных областях медицины, сельского хозяйства, микробиологической и пищевой промышленности, при анализе объектов окружающей среды.

Вопросы

§ 9.1

1. Почему в гравиметрическом анализе важны и термодинамический, и кинетический аспекты процесса осаждения?
2. Какие свойства осадка определяют его пригодность в качестве осаждаемой формы?
3. Как обеспечить эффективную и быструю коагуляцию коллоидов при получении аморфного осадка?
4. Как влияет относительное пересыщение раствора на форму получающегося осадка?
5. Каково соотношение скоростей агрегации частиц и ориентации молекул при получении аморфного и кристаллического осадков?
6. Назовите наиболее эффективные приемы очистки осадков от примесей.
7. Чем определяется скорость фильтрования осадков?
8. Какие примеси с наибольшей вероятностью будут содержать следующие осадки: а) иодат бария, полученный добавлением к иодату калия избытка хлорида бария; б) хлорид серебра, полученный добавлением к раствору ацетата и хлорида натрия нитрата серебра; в) сульфат свинца, полученный медленным добавлением нитрата свинца к сульфату натрия и, наоборот, добавлением сульфата натрия к нитрату свинца (в каком осадке натрия больше)?
9. Какие примеси удаляются при прокаливании осадка?
10. Всегда ли переосаждение эффективно для очистки осадка?
11. Какая пара соединений может образовать гриммовские кристаллы: $BaSO_4$ — $KMnO_4$; $BaSO_4$ — $PbSO_4$; $BaSO_4$ — $SrSO_4$?
12. Назовите наиболее эффективные приемы получения крупнокристаллических осадков оксалата кальция.
13. Укажите основные причины потерь при промывании кристаллических и аморфных осадков.
14. Почему адсорбция $MgHPO_4$ на осадке $MgNH_4PO_4$ не влияет на результаты определения магния?
15. Как осадить железо (III) в присутствии алюминия?
16. Почему при осаждении гидрата оксида алюминия аммиаком следует добавлять метиловый красный?
17. Почему при осаждении диметилглиоксимата никеля при определении никеля в стали добавляют винную кислоту?
18. Какая осаждаемая форма при определении кальция предпочтительнее: $CaSO_4$, $CaCO_3$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, CaF_2?

§ 9.2

1. Какова роль кривых титрования?
2. В каких координатах строят кривые в разных методах титрования?
3. Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?
4. Назовите факторы, влияющие на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности, наклон ветвей).
5. Можно ли оттитровать в водном растворе прямым способом борную кислоту, соли аммония, ацетат-ион?
6. Сколько скачков на кривых титрования щавелевой, серной, этилендиаминтетрауксусной, угольной и фосфорной кислот гидроксидом натрия; карбоната натрия, фосфата натрия и гидразина соляной кислотой?
7. Почему скачок титрования борной кислоты увеличивается в присутствии глицерина?
8. Укажите на кривых титрования области буферного действия, а также точку с максимальной буферной емкостью.
9. Как оттитровать угольную кислоту по второй ступени, фосфорную кислоту по третьей ступени?
10. Какие приемы используют для титрования кислот и оснований с константами менее 10^{-8}?
11. Какие приемы используют для титрования смеси электролитов с близкими константами?
12. Приведите примеры симметричных и асимметричных кривых окислительно-восстановительного титрования.
13. Назовите окислители и восстановители, применяемые для предварительного окисления и восстановления титруемых веществ.
14. Объясните роль защитных смесей при титровании железа (II) перманганатом калия в присутствии хлорид-иона.
15. Почему иодид калия нельзя использовать для прямого титрования меди?
16. Напишите реакции, протекающие при титриметрическом определении: а) белильной извести, нитратов, железа (III), пероксида водорода, брома, хлора, хрома (VI), хрома (III), сульфидов, сульфитов иодометрически; б) пероксида водорода, нитратов, диоксида марганца, кальция (II), марганца (II) перманганатометрически.
17. Как повысить селективность комплексонометрического титрования?
18. Почему в комплексонометрии столь большое значение имеет pH раствора?
19. Как определить сульфат- и оксалат-ионы, используя ЭДТА?
20. В каких случаях кривая осадительного титрования симметрична, в каких — асимметрична?
21. Как связана величина pK_a адсорбционного индикатора с интервалом pH осадительного титрования?
22. Почему теоретические и экспериментальные кривые титрования не всегда совпадают?
23. В каких случаях применяют обратное титрование?

24. Приведите примеры специфических индикаторов.
25. При каких условиях возможно раздельное титрование окислителей или восстановителей в смеси?
26. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов необходимо нагревание раствора?
27. Можно ли определить перманганатометрически Fe (II) и Ti (III) в смеси?
28. Почему нельзя оттитровать тиосульфат натрия дихроматом калия прямым способом?
29. В каких условиях определяют арсенат-ион и арсенит-ион иодометрически?
30. Почему при иодометрическом определении меди (II) необходим избыток иодида калия?
31. Почему нельзя оттитровать кальций (II) раствором ЭДТА с эриохромовым черным?
32. Какова стехиометрия комплексонатов кальция, никеля, молибдена (VI)?
33. Почему комплексонометрическое титрование алюминия проводят методом обратного титрования?
34. Назовите критерии, которым должны отвечать титранты в комплексометрии.
35. Объясните причины высокой реакционной способности комплексонов.
36. Какова роль констант диссоциации в характеристике титрантов в комплексонометрии?
37. Что определяет выбор способа титрования?
38. Назовите преимущества комплексонометрического титрования по сравнению с комплексометрическим.
39. Какие характеристики комплексонов и комплексонатов используют при выборе оптимальных условий титрования?
40. Как влияют свойства металлоиндикаторов на оптимальные условия титрования?
41. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой комплексометрического титрования.
42. Как влияют состав и pH буферного раствора на результаты комплексонометрического титрования?

§ 9.3

1. Каковы принципы, положенные в основу кинетических методов в их каталитическом и некаталитическом вариантах?
2. Перечислите требования, предъявляемые к индикаторным реакциям.
3. Какие способы используют чаще всего в кинетических методах для наблюдения за скоростью индикаторной реакции?
4. Какой из трех способов — тангенсов, фиксированного времени и фиксированной концентрации — является самым: а) точным; б) простым; в) удобным для автоматизации?

5. Каковы преимущества и недостатки кинетических методов в их каталитнческом и некаталитическом вариантах?
6. Каковы области применеиия кинетических методов? Приведнте примеры нх использования.

§ 9.4

1. Что является аналитическим сигиалом в биохимических методах?
2. Каковы особенности действия фермеита как катализатора?
3. Какие компоненты ферментативного процесса могут быть определены ферментативным методом?
4. Чем ограничены иижияя н верхняя границы определяемых содержаиий субстрата, фермента и ингибнтора?
5. Какой принцип положен в основу иммунохимических методов?
6. Что такое антиген, антитело, иммунный комплекс?
7. Какие метки используют в иммунохимических методах, какова их роль?
8. Каковы преимущества иммунохимических методов и области их применения?

Глава 10. Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа давно и плодотворно применяют в химии, биологии, медицине, в мониторинге объектов окружающей среды. Это обусловлено тем, что электрохимическим методам свойственна высокая чувствительность и селективность, а в ряде случаев легкость автоматизации и возможность дистанционной записи результатов анализа. Среди электрохимических есть и безэталонные (кулонометрия) и многоэлементные (вольамперометрия), что в ряде случаев выгодно отличает их от альтернативных методов. Следует отметить универсальность электрохимических методов, их пригодность для определения неорганических и органических веществ в разнообразных природных и технических объектах и часто без сложной трудоемкой и пробоподготовки. Рассмотрим несколько примеров.

Современную медицину и биологию трудно представить без ионселективных электродов. Примером может служить калийселективный электрод с мембраной на основе валиномицина для определения калия в крови при операциях на сердце. А миниатюризированный стеклянный pH-чувствительный электрод применяют при физиологических исследованиях для измерений в одной клетке.

Всем известна важность эколого-аналитического контроля поверхностных и сточных вод. Вольтамперометрические методы при использовании каталитических токов, например, в системе хром (III) — нитрат (нитрит) пригодны для прямого определения до 0,03—0,06 мг/л хрома без предварительного концентрирования при ПДК 0,05—0,5 мг/л!

Особый интерес представляет использование электрохимических детекторов в проточных методах анализа. Сочетание электрохимического детектирования с ферментативными реакторами успешно используется в проточно-инжекционном анализе. Ферментативная реакция позволяет достичь достаточной избирательности, а электрохимическое детектирование обеспечивает высокую чувствительность определения. Например, амперометрическое детектирование изменения концентрации растворенного кислорода в проточной системе после микрореактора с L-лизин-λ-оксидазой позволяет определять до 0,02 мМ лизина в присутствии других аминокислот. Другим интересным примером является использование импульсного амперометрического детектора для селективного и высокочувствительного определения сахаров методом ионной хроматографии. В течение двадцати минут можно определить ксилит, сорбит, маннит, глю-

козу, фруктозу и сахарозу во фруктовых соках на уровне наномолярных концентраций.

10.1. Общие вопросы

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном слое. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т. д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

10.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент

Рассмотрим простейшую электрохимическую ячейку (рис. 10.1). Она состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита. Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность окислительно-восстановительных реакций — их способность протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя. В этом случае перенос электронов от восстановителя Red_1 к окислителю Ox_2 осуществляется с помощью пары электродов и проводников во внешней цепи, как показано на рис. 10.1. Непосредственный контакт Ox и Red устраняют, помещая их в отдельные сосуды. Если соединить электроды внешним проводником, а растворы солевым мостиком, то электроны, полученные электродом $Э_1$ от восстановителя, перейдут по внешнему проводнику к электроду $Э_2$ и будут отданы им окислителю. В результате при замыкании цепи протекает та же реакция

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$$

что и при непосредственном контакте Red_1 и Ox_2.

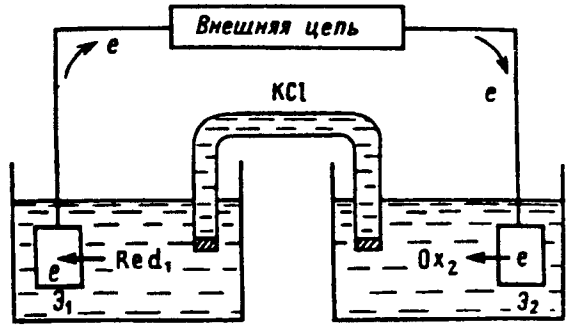


Рис. 10.1. Электрохимическая ячейка

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен (рис. 10.1). В металлических проводниках электричество переносят электроны, в растворе — ионы, а на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Ток, возникающий в процессе окисления $Red_1 \rightarrow Ox_1$ на аноде, называют анодным I_a, а ток восстановления $Ox_2 \rightarrow Red_2$ на катоде — катодным $I_к$. Эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях и обычно катодный ток считают положительным, а анодный — отрицательным. И катодный и анодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют *фарадеевскими токами*, I_F.

Очень полезно изобразить электрохимическую ячейку в виде электрического эквивалента, т. е. схемы, в которой абстрактно представлены происходящие в ней реальные процессы. Двухэлектродную ячейку можно описать схемой, приведенной на рис. 10.2. На электродах $Э_1$ и $Э_2$ в результате процессов, происходящих на поверхности (адсорбция и десорбция) и у поверхности (диссоциация, протонирование и другие химические реакции), а также в результате электрохимической реакции (гетерогенная реакция переноса электронов или ионов через границу раздела фаз) воз-

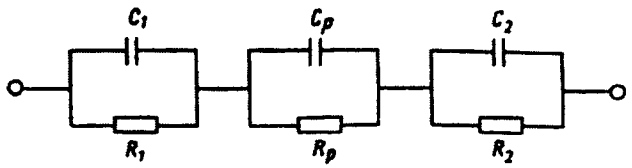


Рис. 10.2. Электрический эквивалент двухэлектродной ячейки

никают поляризационные сопротивления R_1 и R_2. Каждый электрод, кроме того, в результате образования двойного электрического слоя является конденсатором. Емкости этих конденсаторов C_1 и C_2 определяются соотношением $C = A/d$, где A —площадь поверхности электрода, d — расстояние между «обкладками» конденсатора (~ 10^{-8} см). Раствор, разделяющий электроды, имеет сопротивление $R_р$. И наконец, электроды и находящийся между ними раствор образуют конденсатор с емкостью $C_р$, называемый межэлектродной емкостью.

10.1.2. Ячейки без жидкостного соединения и с жидкостным соединением. Диффузионный потенциал

Электроды могут быть помещены в один раствор (ячейка без жидкостного соединения) и в разные растворы, контактирующие либо через пористую перегородку, либо через солевой мостик (см. рис. 10.1). В этом случае имеют ячейку с жидкостным соединением.

Ячейки без жидкостного соединения применяют при измерении средних коэффициентов активности электролитов, стандартных потенциалов, но в практической аналитической работе удобнее ячейки с жидкостным соединением.

В ячейках с жидкостным соединением в местах соприкосновения различающихся по составу растворов возникает *диффузионный потенциал*, или *потенциал жидкостного соединения*. Причиной его возникновения является различие скоростей перемещения разных ионов через образовавшуюся жидкостную границу, зависящее при фиксированной разности концентраций только от подвижностей ионов (рис. 10.3). К сожалению, диффузионный потенциал трудно предсказать или оценить; в зависимости от солевого состава раствора его числовая величина может колебаться от нескольких милливольт до нескольких десятков милливольт и вносить заметную погрешность в результаты измерения равновесного потенциала. Диффузионный потенциал можно свести к небольшой (порядка нескольких милливольт) и воспроизводимой

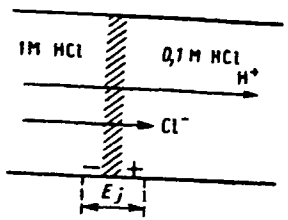


Рис. 10.3. Схема возникновения диффузионного потенциала E_j на жидкостной границе 1 М HCl — 0,1 М HCl. (Подвижность ионов водорода почти в 5 раз выше подвижности ионов хлорида, поэтому со стороны более концентрированного раствора граница заряжена отрицательно.)

величине, если солевой мостик заполнить насыщенным раствором соли, образованной ионами с одинаковыми подвижностями (хлорид калия, нитрат аммония). В таком случае говорят, что имеют ячейку с элиминированным диффузионным потенциалом, и им действительно можно пренебречь во всех измерениях, кроме прямых потенциометрических.

10.1.3. Индикаторный электрод и электрод сравнения

Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о том, есть ли интересующий нас компонент в растворе и сколько его. Этот электрод, являющийся как бы зондом, называют *индикаторным*. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому для их изготовления применяют химически инертные токопроводящие материалы: благородные металлы (золото, платина, ртуть), углеродные материалы (графит, стеклоуглерод). В зависимости от природы измеряемого параметра индикаторные электроды различаются по материалу, из которого они изготовлены, размеру и форме. Все эти важные параметры индикаторных электродов рассматриваются в параграфах, посвященных основам отдельных методов.

О роли второго электрода, называемого *электродом сравнения*, прекрасно сказано в книге Мейтиса: «Все, что от него требуется, — это не привлекать к себе внимания. С его стороны не должно быть никаких неожиданностей, отвлекающих исследователя от того, что происходит на индикаторном электроде». Это означает, что *электрод сравнения должен обладать постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом*. Иногда даже не обязательно знать его числовую величину, лишь бы она воспроизводилась от опыта к опыту и не изменялась при протекании через ячейку небольших токов. Из других требований существенными являются низкое электрическое сопротивление, отсутствие влияния на состав анализируемого раствора, способность не вызывать появления значительного диффузионного потенциала и, наконец, простота конструкции.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод, но для практической работы он неудобен из-за необходимости получения очень чистого водорода и ряда других причин. Поэтому в качестве электродов сравнения используют хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Хлоридсеребряный электрод (рис. 10.4, *а*) состоит из серебряной проволочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и по-

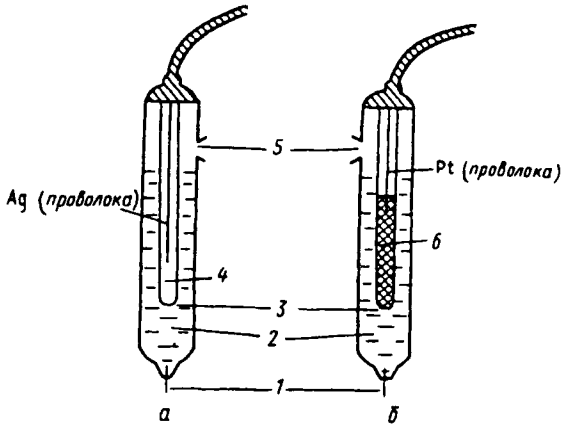


Рис. 10.4. Электроды сравнения хлоридсеребряный (*а*) и каломельный (*б*) с двойным солевым мостиком:
1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; *2* — внешний раствор KCl (насыщ.); *3* — крошечное отверстие для контакта; *4* — внутренний раствор KCl (насыщ.), AgCl (тв.); *5* — отверстие для ввода раствора KCl; *6* — паста из смеси Hg_2Cl_2, Hg и KCl (насыщ.)

груженной в раствор хлорида калия, насыщенный хлоридом серебра. В соответствии с уравнением Нернста для полуреакции

$$AgCl_{тв} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}.$$

Хотя известны несколько видов хлоридсеребряных электродов, чаще других применяют насыщенный хлоридсеребряный электрод. При 25 °С его потенциал равен 0,222 ± 0,002 В (относительно СВЭ).

В основе работы *каломельного электрода* (рис. 10.4, *б*) лежит полуреакция

$$Hg_2Cl_{2тв} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

и потенциал этого электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе. Известны 0,1 М, 1 М и насыщенный каломельный электроды в зависимости от концентрации раствора хлорида калия, контактирующего с

пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают насыщенный каломельный электрод, имеющий при 25 °С потенциал 0,247 ± ± 0,001 В (относительно СВЭ).

Современные конструкции электродов сравнения включают два раствора хлорида калия, один из которых (внешний) служит солевым мостиком и одновременно предотвращает загрязнение внутреннего раствора, исключая его контакт с анализируемым раствором. Такие электроды называют электродами с двойным солевым мостиком.

10.1.4. Гальванический элемент и электролитическая ячейка

В электрохимической ячейке, рассмотренной в разд. 10.1.1, ток возникает в результате самопроизвольной химической реакции. Такие ячейки называют гальваническими элементами. Если электрохимическая ячейка работает в режиме гальванического элемента, то измерительное устройство во внешней цепи служит только для того, чтобы пропускать или не пропускать электроны во внешнюю цепь, т. е. ограничивается пассивной ролью. Но если его заменить активным инструментом, например источником постоянного напряжеиия, то эта же ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме электролитической ячейки. В этом случае, регулируя внешнее наложениое напряжение, можно ие только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания. Многие электрохимические ячейки в зависимости от условий могут работать в любом из этих режимов.

10.1.5. Равновесиые электрохимические системы

В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток. При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, определяемыми плотностью тока обмена i_0 (А·см^2), $i_0 = |i_к| = |i_а|$. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и *систему называют равновесной.* Индикаторный электрод в условиях равновесия приобретает *потенциал, называемый равновесным,* $E_р$. В этом случае к оценке обратимости можно подойти с позиций термодинамики, поэтому критерием обратимости равновесных электрохимических систем служит подчинение уравнению Нернста. Для полуреакции

$$aA + bB + \ldots + ne \rightleftharpoons \ldots cC + dD$$

в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}$$

можно записать, что зависимость потенциала от активности вещества C (при постоянных активностях веществ A, B, D и т. д.) выражается уравнением

$$\frac{dE}{d \lg a_C} = -\frac{c}{n} 0{,}059,$$

а зависимость потенциала от активности вещества A (при $a_B, a_C, a_D = \text{const}$) уравнением

$$\frac{dE}{d \lg a_A} = +\frac{a}{n} 0{,}059$$

и т. д. Если эти уравнения выполняются для всех участников полуреакции, то окислительно-восстановительную систему называют *обратимой* или *нернстовской*. Приведем несколько примеров:

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ $\qquad$ $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $\qquad$ $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$

$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ $\qquad$ $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$

Следует, однако, иметь в виду, что зависимость потенциала от активности является иернстовской, т. е. выражается прямой с наклоиом, равным теоретическому, лишь в некотором ограниченном интервале. Типичная зависимость потенциала от активности одного из компонентов обратимой окислительно-восстановительной системы приведена на рис. 10.5. Для каждой системы существует предельная величина активиости (концентрации), ниже которой система перестает подчиняться уравнению Нернста. В зависимости от природы окислительно-восстановительиой системы эта величина колеблется в интервале 10^{-6}—10^{-5} М.

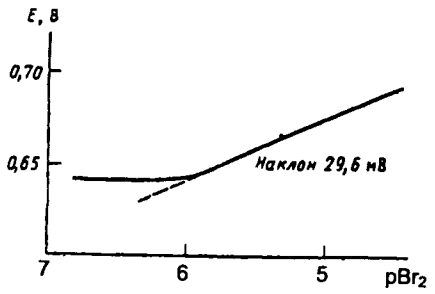


Рис. 10.5. Зависимость потеицила платинового электрода от коицентрации брома в растворе с постояниой концентрацией бромид-иона

Известен, однако, ряд окислительио-восстановительных систем, не подчиняющихся уравнению Нернста ни при каких, даже максимально высоких, концентрациях. Такие системы принято называть необратимыми. К ним относятся полуреакции

$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ и др.

Как правило, в них участвует большое число электронов и перенос электронов сопровождается перестройкой структуры.

10.1.6. Неравиовесиые электрохимические системы

Система выходит из состояния равновесия, как только во внешней цепи иачинает протекать ток. В этих условиях в силу причин, рассматриваемых ниже, потенциал электрода отклоняется от равновесного (E_p), приобретаемого электродом в отсутствие тока.

В качестве примера рассмотрим гальванический элемент

$$Cd|Cd^{2+}(0{,}01\ M)\|Cu^{2+}(0{,}01\ M)|Cu$$

составленный из кадмиевого анода, погруженного в раствор соли кадмия, и медного катода, погруженного в раствор соли меди. При равновесии ($I = 0$) в соответствии с уравнением Нернста $E_{Cd} = -0{,}462$ В, $E_{Cu} = 0{,}278$ В и $E_{ГЭ} = E_к - E_а = 0{,}278 - (-0{,}462) = 0{,}740$ В.

Положим далее, что при замыкании цепи протекает ток силой 0,10 А, а ячейка имеет сопротивление 5,0 Ом. Для прохождения тока необходимо преодолеть сопротивление ионов двигаться к аноду или катоду. Эта движущая сила (IR), называемая омическим падением иапряжения, вызывает уменьшение $E_{ГЭ}$, рассчитанного по уравнению Нернста ($I = 0$), и поэтому при $I \neq 0$

$$E = 0{,}278 - (-0{,}462) - (0{,}1 \cdot 5{,}0) = 0{,}240\ В,$$

т. е. измеренный потенциал значительно ниже действительного.

Из уравнения $E_{ГЭ} = E_к - E_а - IR$ следует, что при постоянных $E_к$ и $E_а$ зависимость между током и потенциалом должна быть лииейной. В реальных условиях это выполняется лишь при очень малых токах, а затем наблюдается отклонение от линейной зависимости. Это означает, что прохождение тока вызывает изменение потенциала одного или обоих электродов, т. е. их поляризацию.

На рис. 10.6 приведены зависимости ток — потенциал (поляризационные кривые) для *идеально поляризуемого* (ток не зависит от потенциала в широком интервале) и *идеально неполяризуемого* (потенциал не зависит от протекающего через ячейку тока) *электродов*. Электроды, близкие к идеально неполяризуемым, применяют в качестве электродов сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

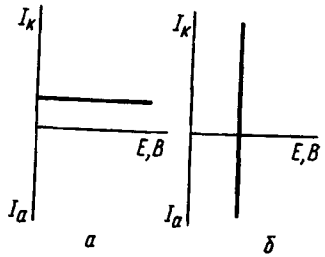


Рис. 10.6. Поляризациоиные кривые для идеально поляризуемого (*а*) и «идеальио неполяризуемого» (*б*) электродов

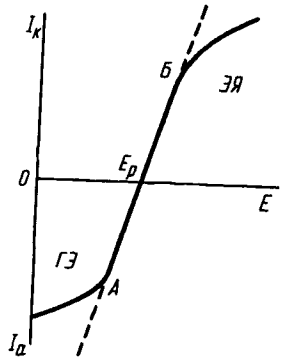
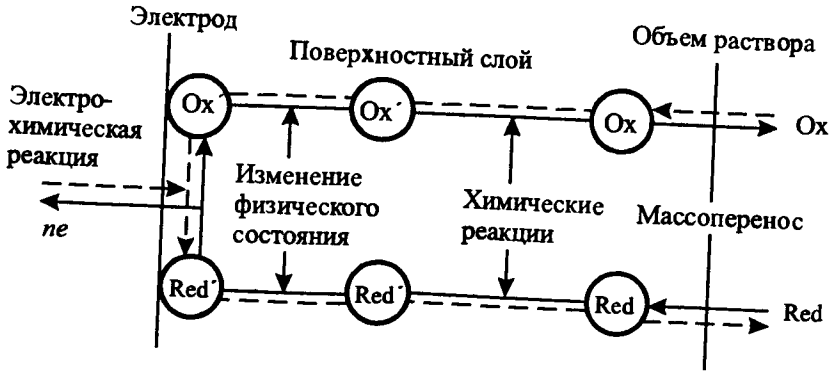


Рис. 10.7. Поляризационная кривая для ячейки с сопротивлением R (Ом) и электродами «идеальио неполяризуемыми» в интервале *АБ*

На рис. 10.7 изображена зависимость I — E для реальной ячейки с некоторым сопротивлением R. Электроды являются «идеально неполяризуемыми» в интервале между точками *А* и *Б*. За указанными пределами наблюдается поляризация (одного или обоих электродов), выражающаяся в отклонении от идеальной прямой. Заметим, что нижняя часть рисунка относится к условиям, когда электрохимическая ячейка работает в режиме гальванического элемента (ГЭ), верхняя — в режиме электролитической ячейки (ЭЯ). В результате поляризации уменьшается $E_{ГЭ}$ и увеличивается $E_{ЭЯ}$, необходимый для работы электролитической ячейки.

Существует несколько причин возникновения поляризации. На схеме условно изображены участки ячейки, где она может возникать, — это собственно электрод, поверхностный слой и объем раствора.



Согласно схеме, электрохимический процесс $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ включает ряд промежуточных стадий, и все эти стадии в различной степени замедляют (их можно представить схематически в виде сопротивлений) процесс. Лимитировать общую скорость процесса может в принципе любая стадия. В упрощенной схеме можно рассматривать только две обязательные стадии: массоперенос и разряд-ионизацию, т. е. стадию переноса электронов. Если лимитирующей стадией является массоперенос, то возникает концентрационная поляризация (η_c). В случае замедленного разряда-ионизации возникает кинетическая поляризация (η_t).

Кинетическая поляризация, или *перенапряжение,* характеризуется величиной дополнительной энергии, которую необходимо сообщить электроду в случае, когда скорость переноса электронов мала. Следовательно,

$$\eta_t = E - E_{I=0}\,.$$

Величина η_t зависит от плотности тока, материала электрода (для жидких металлов она выше, чем для твердых) и природы окислительно-восстановительной системы (обычно она выше для тех систем, где одной из форм является газообразное вещество). Далее мы увидим, насколько полезно высокое перенапряжение разряда ионов водорода ($2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$) на ртутном электроде.

Причиной возникновения *концентрационной поляризации* является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходующимся в электрохимической реакции, из-за медленной диффузии его из глубины раствора. Поскольку из-за концентрационной поляризации измеренный $E_{ГЭ}$ всегда ниже действительного, в методах, основанных на измерении равновесного потенциала, концентрационную поляризацию необходимо свести к минимуму, снижая плотность тока и перемешивая раствор. Однако концентрационная поляризация может быть основой электрохимических методов. В этом случае (вольтамперометрические методы) стремятся создать условия для ее максимального проявления за счет высокой плотности тока на индикаторном электроде и проведения измерений в разбавленном неперемешиваемом растворе.

Поляризационная кривая для этих условий (единственный источник массопереноса — диффузия) приведена на рис. 10.8. Верхняя пунктирная линия изображает зависимость I — E для раствора, содержащего только окисленную форму окислительно-восстановительной системы, нижняя пунктирная линия — аналогичную зависимость для раствора, содержащего только восстановленную форму. Сплошной линией показана зависимость I — E для раствора, содержащего и окисленную и восстановленную формы. Дальше мы увидим, что такие поляризационные кривые используют в различных электрохимических методах.

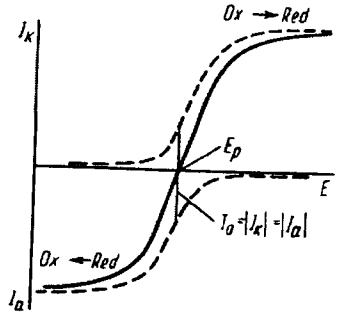


Рис. 10.8. Поляризациоииая кривая для окислительио-восстаиовительной системы в условиях максимальиого проявлеиия коицеитрациоиной поляризации

Рассмотрим подробнее ту часть кривой, где есть линейная зависимость между I и E. Она несет очень важную информацию об окислительно-восстановительной системе. Из кривой на рис. 10.8 видно, что четко фиксируется точка, где скорости полуреакций окисления и восстановления равны ($|I_а| = |I_к|$) и, следовательно, равновесный потенциал легко измерить. Перенапряжение мало, и достаточно лишь совсем немного изменить потенциал индикаторного электрода по сравнению с $E_р$, чтобы во внешней цепи начал протекать ощутимый ток, т. е. с заметной скоростью начал протекать электрохимический процесс восстановления Ox или окисления Red. Наконец, видим, что ток обмена $I_о = |I_а| = |I_к|$ большой. Эти отличительные признаки характерны для обратимых окислительно-восстановительных систем.

Из уравнений для катодного тока

$$I_к = nFAk_s c_{Ox} e^{\alpha nF(E-E^{0'})/RT}$$

и анодного тока

$$I_а = -nFAk_s c_{Red} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{0'})/RT}$$

можно найти, что

$$I_о = nFAk_s (c_{Ox})^{(1-\alpha)} (c_{Red})^{\alpha},$$

где A — площадь поверхности электрода; k_s — константа скорости гетерогенной реакции переноса электронов; α — коэффициент переноса, т. е. доля потенциала, расходуемого на катодный процесс (соответственно $(1-\alpha)$ — это доля потенциала, расходуемого на анодный процесс). Для обратимых окислительно-восстановительных систем $\alpha = 0{,}5$.

Из этого уравнения видно, что величина $I_о$, характеризующая обратимость окислительно-восстановительной системы, зависит от константы скорости гетерогенной реакции переноса электронов. Она велика для обратимых ($Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$) и мала для необратимых ($Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$) систем. Конкретные величины констант скоростей, позволяющие отнести систему к обратимым или необратимым, зависят от способа регистрации поляризационных кривых, и поэтому одна и та же система в зависимости

от условий может быть обратимой или необратимой.

Итак, *электрохимический процесс,* включающий стадию диффузии окисленной формы к поверхности электрода (ее скорость r_{Ox}), стадию восстановления Ox на поверхности электрода (ее скорость r_t) и стадию диффузии восстановленной формы от поверхности электрода в раствор (ее скорость r_{Red})

$$(Ox)_o \xrightarrow{r_{Ox}} (Ox)_s \xrightarrow{r_t} (Red)_s \xrightarrow{r_{Red}} (Red)_o$$

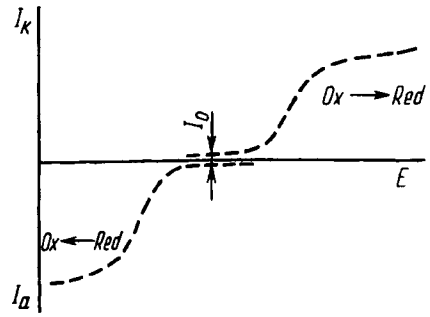


Рис. 10.9. Поляризациониая кривая для иеобратимой окислительио-восстаиовительиой системы

(индексы «о» и «s» относятся к раствору и поверхности электрода соответственно), называют *обратимым,* если

$$r_{Ox} \approx r_{Red} \ll r_t,$$

и *необратимым,* если

$$r_t \ll r_{Ox}(r_{Red}).$$

Поляризационная кривая для необратимой электрохимической системы приведена на рис. 10.9. От кривой, изображенной на рис. 10.8, ее отличают три важных момента. Во-первых, ток обмена здесь ничтожно мал, во-вторых, невозможно зафиксировать величину $E_р$ и, наконец, из-за того, что η_t очень велика, необходимо затратить ощутимую дополнительную энергию, чтобы анодный или катодный процесс протекал с заметной скоростью. В следующих разделах будет показано, что такие системы нельзя использовать в методах, основанных на измерении равновесиого потенциала. Эти системы неудобны и для методов, основанных на измерении тока.

10.1.7. Классификация электрохимических методов

Существуют различные способы классификации электрохимических методов — от очень простых до очень сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов. В табл. 10.1 дана классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого параметра электрохимической ячейки. Эти методы рассматриваются в следующих разделах главы.

Таблица 10.1. **Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки**

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I, мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q, Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность $\varkappa$, См·см$^{-1}$	$I_{\sim}$ (1000 Гц)	Кондуктометрия
Масса m, г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

10.2. Потенциометрия

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Для измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, т. е. без отвода заметного тока от гальванического элемента при замыкании цепи.

Различают прямую и косвенную потенциометрию, или потенциометрическое титрование.

10.2.1. Индикаторные электроды

В потенциометрии применяют *мембранные* (*ионселективные*) и *металлические* индикаторные электроды.

Мембранные электроды

Возникновение потенциала мембранного электрода обусловлено ионообменными процессами на границе раздела электрод — раствор, потенциал металлического электрода определяется электронообменными процессами на межфазной границе.

По определению ИЮПАК, «ионселективные электроды — это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от $\lg a$ *определяемого иона в растворе».*

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является *полупроницаемая мембрана* — тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать ионы только одного вида (катионы или анионы).

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием ионогенных групп. Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то и на внешней и на внутренней сторонах мембраны происходит обмен ионами. Из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы* E_1 и E_2. С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, можно измерить *разность* E_1 и E_2 или так называемый *мембранный потенциал* $E_{\text{м}}$:

$$E_{\text{м}} = E_1 - E_2 = 0{,}059 \lg a_1/a_2 .$$

Активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, поэтому

$$E_{\text{м}} = \text{const} + 0{,}059 \lg a_1$$

потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе.

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов одного вида, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например B^+, на потенциал электрода. Ионы B^+ проникают в фазу мембраны в результате реакции обмена

$$\underset{\text{мембрана}}{\overline{A}^+} + \underset{\text{раствор}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{мембрана}}{\overline{B}^+} + \underset{\text{раствор}}{A^+}$$

Константа равновесия этой реакции (константа обмена, K_{A-B}) зависит от природы мембраны и природы иона B^+. Подвижности ионов A и B, u_A и u_B в фазе мембраны различны, поэтому возникает *диффузионный потенциал*, вносящий определенный вклад в величину $E_{\text{м}}$.

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона A посторонние ионы B, C и другие, описывается *модифицированным уравнением Нернста* (*уравнением Никольского*):

$$E_{\text{м}} = \text{const} + \frac{0{,}059}{z_{\text{A}}} \lg[a_{\text{A}} + k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} a_{\text{B}}^{z_{\text{A}}/z_{\text{B}}} + k^{\text{пот}}_{\text{A,C}} a_{\text{C}}^{z_{\text{A}}/z_{\text{C}}} + \ldots], \qquad (10.1)$$

где z_{A} — целое число, по знаку и величине равное заряду иона А (зарядовое число); z_{B}, z_{C} — то же, для ионов В и С; $k^{\text{пот}}$ — потенциометрический коэффициент селективности; const включает значения потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и зависит от природы мембраны, поскольку включает величину граничного потенциала на внутренней стороне мембраны.

Потенциометрический коэффициент селективности, $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} = K_{\text{A-B}} \frac{u_{\text{B}}}{u_{\text{A}}}$, отражает относительное влияние ионов А и В на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы А и В, А и С и т. д.

Основными характеристиками ионселективного электрода являются электродная функция, селективность и время отклика. Электрод имеет *нернстовскую электродную функцию* в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от pA ($-\lg a_{\text{A}}$) линейна и имеет угловой коэффициент $59{,}16/z_{\text{A}}$ мВ (25 °С). Протяженность этого интервала зависит от природы мембраны. При низких концентрациях (для хороших электродов порядка 10^{-6} М) электрод утрачивает электродную функцию (рис. 10.10); точка перегиба на графике характеризует практическую величину предела обнаружения.

Селективность электрода определяется величиной $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}}$. Если $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} < 1$, электрод селективен относительно ионов А. Чем меньше числовая величина $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}}$, тем выше селективность.

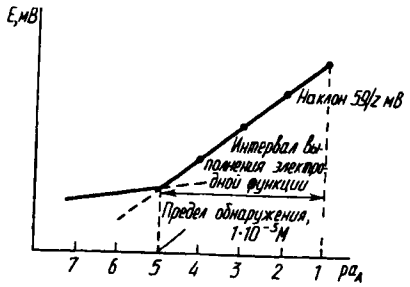


Рис. 10.10. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ионселективного электрода

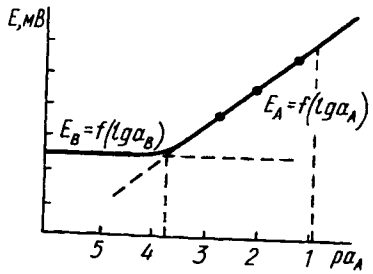


Рис. 10.11. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов ($a_{\text{B}} = \text{const}$)

Существуют различные способы оценки величины $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}}$. Чаще других используют метод смешанных растворов, основанный на измерении потенциала электрода в растворах с постоянной концентрацией мешающего иона В и переменной концентрацией определяемого иона А. Точка пересечения линейных участков полученной зависимости (рис. 10.11) дает величину a_{A}, по которой рассчитывают $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} = a_{\text{A}} / a_{\text{B}}^{\,z_{\text{A}}/z_{\text{B}}}$.

Иногда используют метод *отдельных растворов или биионных потенциалов* (рис. 10.12). Он основан на измерении потенциала электрода в растворах, содержащих только ионы А и только ионы В. По экспериментальным данным (кривые *а* и *б* соответственно) находят коэффициент селективности двумя способами.

1) Находят активности a_{A} и a_{B} (см. рис. 10.12), при которых электрод приобретает одинаковый потенциал в растворах А и В. В этом случае $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} = a_{\text{A}} / a_{\text{B}}$.

2) Находят потенциалы E_1 и E_2 (см. рис. 10.12), приобретаемые электродом в растворах ионов А и В с одинаковой активностью, и по формуле

$$\lg k^{\text{пот}}_{\text{A,B}} = \frac{(E_2 - E_1) z_{\text{A}}}{0{,}059} + \left(1 - \frac{z_{\text{A}}}{z_{\text{B}}}\right) \lg a_{\text{A}}$$

вычисляют коэффициент селективности.

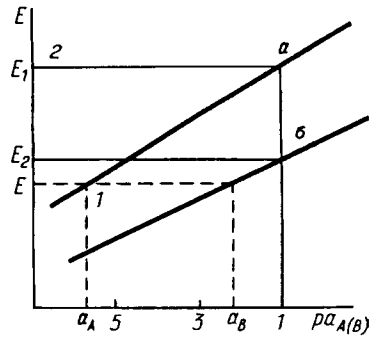


Рис. 10.12. Определение $k^{\text{пот}}_{\text{A,B}}$ методом отдельных растворов

Следует заметить, что метод смешанных растворов дает более надежные результаты, чем метод отдельных растворов, и его использование предпочтительно.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного потенциала зависит от методики работы и изменяется от того, переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. У большинства электродов за 1 мин потенциал достигает 90% от максимальной величины. Чем меньше время отклика, тем лучше, особенно при непрерывных измерениях в потоке или при автоматизированных измерениях.

Ионселективные электроды. Согласно рекомендациям ИЮПАК, различают: *первичные ионселективные электроды* — электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклян-

ные); *электроды с подвижными носителями* — положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с «нейтральными переносчиками»); *сенсибилизированные* (*активированные*) электроды — газочувствительные, ферментные.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготовляют из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3, Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ ($Ag_2S + AgCl$, $Ag_2S + CuS$). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по вакансиям решетки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3, Ag_2S, $Ag_2S + CuS$) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.

Превосходным электродно-активным кристаллическим веществом является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью ($K_s \sim 10^{-51}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением. Мембрану можно изготовить из прессованного поликристаллического сульфида серебра или из пластинки монокристалла. Низкое электрическое сопротивление позволяет использовать сульфид серебра в качестве инертной токопроводящей матрицы при изготовлении электрода, селективного к ионам меди (на основе гомогенной смеси CuS и Ag_2S), свинца (на основе смеси Ag_2S и PbS) и других электродов.

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является F^--селективный электрод (рис. 10.13). Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными (или электродами с твердым контактом), они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором.

Электроды с жесткой матрицей. Стеклянные мембраны изготовляют из специальных стекол, подбирая их состав так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определенному иону и

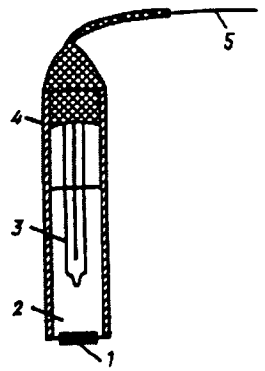


Рис. 10.13. Фторид-селективный электрод:
1 — пластинка из LaF_3; *2* — внутренний стандартный раствор NaF + NaCl; *3* — внутренний электрод сравнения; *4* — изоляция; *5* — токоотвод

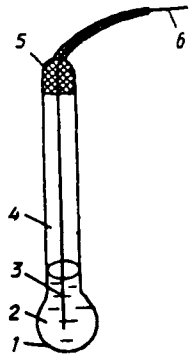


Рис. 10.14. Стеклянный электрод для измерения pH:
1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; *2* — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; *3* — серебряная проволочка; *4* — стеклянная трубка; *5* — изоляция; *6* — токоотвод

позволяла определять его в присутствии других. Первым ионселективным электродом был стеклянный электрод для измерения pH (рис. 10.14). В зависимости от целевого назначения электрод может иметь разную форму и размер (от крошечных стерженьков для введения в полость зуба или даже в отдельную клетку до шарика диаметром 10—15 мм для лабораторных аналитических работ). В любом случае главной частью электрода является тонкая pH-чувствительная мембрана. Обычно ее изготовляют из стекла, содержащего 22% оксида натрия, 6% оксида кальция и 72% оксида кремния. Внутренним раствором служит 0,1 М раствор соляной кислоты, насыщенный хлоридом серебра. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана. При длительном выдерживании в воде на обеих сторонах мембраны образуется тонкий ($\sim 10^{-4}$ мм) слой гидратированного геля и все пустоты в трехмерной сетке из атомов Si и O, составляющей структуру стекла, на поверхности занимают ионы H^+, вытесняя находившиеся там ионы натрия. При движении внутрь мембраны уменьшается число пустот, занятых протонами, и увеличивается число пустот, занятых ионами натрия. Специальными измерениями с изотопами доказано, что ионы H^+ через слой сухого стекла ($\sim 10^{-1}$ мм) не проходят. Внутри этого слоя ток переносится ионами натрия, способными перемещаться внутри пустот на расстояние, равное нескольким радиусам, и передавать энергию соседним ионам натрия.

Потенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0{,}059 \lg a_{H^+}, \qquad (10.2)$$

т. е. *электрод обладает водородной функцией*. В слагаемое const входят величины потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и j-потенциал асимметрии.

Существование *потенциала асимметрии* доказано неравенством потенциала электрода нулю при погружении его в раствор, идентичный внутреннему. Причины его появления заключаются в различии структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, возникающего за счет улетучивания некоторых компонентов при изготовлении шарика. Потенциал асимметрии может достигать величины, соответствующей одной единице pH. В процессе эксплуатации электрода он продолжает изменяться, так как электрод гидратируется, дегидратируется, протравляется, загрязняется компонентами раствора. Правильные результаты можно получить только при регулярной градуировке электрода по стандартным буферным смесям (табл. 10.2). При измерении pH со сравнительно невысокой точностью можно использовать один раствор, но для более точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам. Буферные смеси в табл. 10.2 характеризуются внутренней согласованностью, т. е. электрод, градуированный по раствору с pH 3,557, обязан показать, например, pH 4,004 в растворе бифталата калия.

Таблица 10.2. **Буферные смеси, рекомендуемые для градуирования стеклинного электрода**

Состав буферной смеси	pH (25 °C)
Гидротартрат калия (насыщ.)	3,557
$KHC_4H_4O_6$ (0,05 М)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 М)	4,004
$KH_2PO_4 + NaHPO_4$ (0,025 М)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695 М) + NaH_2PO_4 (0,0343 М)	7,415
$Na_2B_4O_7$ (0,01 М)	9,183
$NaHCO_3 + Na_2CO_3$ (0,025 М)	10,014

Стеклянный электрод пригоден для правильного измерения pH в ограниченном интервале pH, зависящем от состава стекла (рис. 10.15). Предполагается, что неправильные результаты в сильнокислых растворах обусловлены разрушением стекла. Знак погрешности измерения pH в щелочных растворах указывает на то, что электрод реагирует не только на ионы H^+, но и на ионы K^+ и других щелочных металлов. Все однозарядные ионы вызывают погрешность, величина которой зависит от сорта стекла (K_{H-M}) и природы иона (U_{M^+}), что видно из уравнения

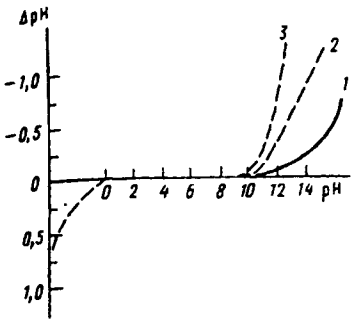


Рис. 10.15. Погрешности измерения pH стеклянным электродом в зависимости от сорта стекла, из которого изготовлены мембраны:
1 — Бекман E; *2* — Бекман GP; *3* — Корниг 015

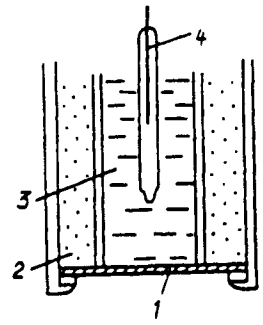


Рис. 10.16. Ионселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):
1 — мембрана; *2* — иоиит; *3* — внутренний стандартный раствор; *4* — внутренний электрод сравнения

$$E = \text{const} + 0{,}059 \lg\left(a_H + k_{H-M}\frac{U_{M^+}}{U_{H^+}} a_{M^+}\right). \qquad (10.3)$$

Для хороших электродов $k^{пот}_{H,M} \sim 10^{-12}$ и влияние натрия проявляется при pH 11—12 (при концентрации натрия 1 М погрешность около –0,2 единицы pH).

Из уравнения 10.3 видно, что, изменяя состав стекла, можно получать мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к ионам M^+. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др. (табл. 10.3).

Электроды на основе мембран с подвижными носителями имеют жидкие мембраны — раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере (рис. 10.16). Органический растворитель влияет на свойства электрода. Так, если для растворения кальциевой соли эфира фосфорной кислоты $[(RO_2)_2POO]_2Ca$ используют диоктилфенилфосфонат, то электрод пригоден для определения ионов кальция в

Таблица 10.3. **Характеристики некоторых ионселективных электродов**

Определяемый ион	Мембрана	Интервал выполнения электродной функции	Примечания
Электроды с твердыми кристаллическими мембранами			
F^-	LaF_3	10^{-6} – 1 М	pH 4—8, $k_{F^-,Cl^-(Br^-,I^-,NO_3^-,SO_4^{2-})} \sim 10^{-3}$
Ag^+	Ag_2S	10^{-7} – 1 М	pH 2—9, $k_{Ag^+,Cu^{2+}} \sim 10^{-6}$, $k_{Ag^+,Pb^{2+}} \sim 10^{-11}$
Cu^{2+}	CuS/Ag_2S	10^{-8} – 1 М	pH 0—14, Мешают Ag^+ и Hg^{2+}
Br^-	$AgBr/Ag_2S$	$5 \cdot 10^{-6}$ – 1 М	pH 2—12, $k_{Br^-,Cl^-} \sim 5 \cdot 10^{-3}$, $k_{Br^-,I^-} \sim 5 \cdot 10^3$, $k_{Br^-,CN^-} = 10^2$, $k_{Br^-,OH^-} \sim 10^5$
Электроды с подвижными носителями			
Ca^{2+}	Дидодецилфосфат Ca	10^{-5} – 1 М	pH 5,5—11, $k_{Ca^{2+},Mg^{2+}} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$, $k_{Ca^{2+},Sr^{2+}} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$
K^+	Валиномицин	10^{-5} – 1 М	pH 2—11, $k_{K,Na} = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$, $k_{K,Li} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	1,10-Фенантролинат Ni	10^{-5} – 1 М	pH 2—12, $k_{NO_3^-,NO_2^-} = 6 \cdot 10^{-2}$, $k_{NO_3^-,Cl^-} = 6 \cdot 10^{-3}$, $k_{NO_3^-,PO_4^{3-}} = 3 \cdot 10^{-4}$, $k_{NO_3^-,F^-} = 9 \cdot 10^{-4}$
Электроды с жесткой матрицей (стеклянные)			
H^+	Стекло состава $SiO_2 - CaO - BaO - Cs_2O - -Li_2O - La_2O_3$	pH 0,5—14	$k_{H^+,Na^+} = 10^{-13}$
Na^+	Стекло состава $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$		$k_{Na,K} = 10^{-3}$

присутствии 100-кратного количества магния. Но если растворителем является деканол-1, то электрод не способен различить кальций и магний; его можно, однако, использовать для определения жесткости воды.

Рис. 10.17. Схема переноса иона K^+ в мембране с нейтральным переносчиком

Современные конструкции подобных электродов выполняют на основе пластифицированных мембран. Для их изготовления электродно-активное вещество смешивают в определеиных пропорциях с летучим органическим растворителем, поливинилхлоридом и пластификатором, из полученной пленки вырезают диск нужного диаметра и приклеивают к тефлоновому корпусу.

Одним из лучших электродов такого типа является К-селективный электрод с мембраной на основе «нейтрального переносчика» валиномицина (рис. 10.17), пригодный для определения калия в присутствии 10^4-кратиого количества натрия. Столь высокая селективность обусловлена удивительным соответствием размера внутренней полости циклической молекулы валиномицина (2,7—3,3 Å) диаметру иона калия (~ 2,7 Å). Поэтому в отличие от маленьких ионов натрия или лития калий прочно удерживается в полости за счет ион-дипольных взаимодействий с кислородом валиномицина.

Сенсибилизированные (активированные) электроды. *Газочувствительные электроды* — это датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану

Рис. 10.18. Газоселективный электрод для определения NH_3:

1 — гидрофобная газопроннцаемая мембрана; *2* — внутреннй раствор электролита; *3* — аналнзируемый раствор; *4* — NH_4^+-селективный электрод; *5* — электрод сравнения

или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионселективный электрод. Отклик ионселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Схематическое изображение газочувствительного электрода дано на рис. 10.18, в табл. 10.4 приведены примеры практического применения.

Таблица 10.4. **Применение газочувствительных электродов**

Определяемый газ	Индикаторный электрод	pH исследуемого раствора	Состав внутреннего раствора	Предел обнаружения, М
CO_2	Стеклянный pH-чувствительный	< 4	10^{-2} М $NaHCO_3$ + $+10^{-2}$ М NaCl	10^{-5}
NH_3	То же	> 12	10^{-2} М NH_4Cl + $+10^{-1}$ М KNO_3	10^{-6}
SO_2	»	< 0,7	10^{-3} М $NaHSO_3$ pH 5	$5 \cdot 10^{-6}$
HF	F-селективный	< 2	1 М H^+	10^{-8}
H_2S	S^{2-} -селективный	< 5	Цитратный буферный раствор, pH 5	10^{-7}

Ферментные электроды — это датчики, в которых ионселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. В основе работы электрода лежит ферментативная реакция

$$\text{Определяемое вещество (субстрат)} \xrightarrow{\text{Фермент}} \text{Ион (молекула)}$$

в результате которой образуется частица, обусловливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионселективного электрода. Селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только какую-то определенную реакцию. На рис. 10.19 показана схема электрода для определения мочевины, а в табл. 10.5 приведены другие примеры использования ферментных электродов.

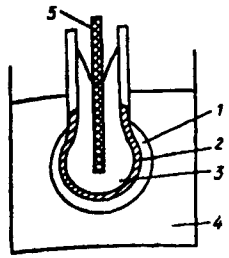


Рис. 10.19. Ферментный электрод для определения мочевины по ферментативной реакции

$$2H_2O + H^+ + CO(NH_2)_2 \xrightarrow[pH7]{\text{уреаза}} 2NH_4^+ + HCO_3^-$$

1 — гель, содержащий фермент уреазу; *2* — стеклянная мембрана, селективная к NH_4^+ -ионам; *3* — внутренний стандартный раствор NH_4^+; *4* — субстрат; *5* — внутренний электрод сравнения

Таблица 10.5. **Применение ферментных электродов**

Субстрат	Фермент	Электрохимически активная частица	Индикаторный электрод
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	Стеклянный pH-чувствительный
Мочевина	Уреаза	NH_4^+	Стеклянный NH_4^+ -чувствительный
		NH_3	NH_3 -газовый
Муравьиная кислота	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2 -газовый
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Стеклянный pH-чувствительный
Фосфат-ион	Щелочная фосфотаза	O_2	Платиновый

Металлические электроды

Различают *активные* и *инертные металлические электроды*. Активные металлические электроды изготовляют из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd). Потенциал такого электрода является функцией активности собственных ионов в растворе, например для серебряного индикаторного электрода ($Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$)

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}.$$

Такие электроды называют электродами I рода.

В присутствии анионов, образующих с ионами серебра малорастворимое соединение (AgCl, AgBr и др.), потенциал электрода зависит от активности аниона.

Например, в растворе, содержащем хлорид-ионы, потеициал серебряиого электрода зависит от активности хлорид-ионов

$$E = E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-},$$

где $E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg K_{s,AgCl}$.

Его можно применить для определения хлорид-иона. Такие электроды называют электродами II рода.

Потенциалы электродов II рода при достаточио большой площади поверхиости и постояиной коицентрации аииоиа хорошо воспроизводятся, поэтому их осиовиое иазначеиие — служить электродами сравнеиия (хлоридсеребряиый и каломельный электроды сравнения).

Инертные металлические электроды изготовляют из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной. Поскольку их потенциалы зависят от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции, их используют для индикации конечной точки окислительно-восстановительного титрования.

10.2.2. Измереиие потенциала

Как правило, ячейки с ионселективными электродами имеют очень высокое сопротивление, порядка 10^8 Ом. Для измерения потенциала в таких случаях необходим электронный вольтметр с входным сопротивлением на несколько порядков выше сопротивления ячейки. В противном случае от ячейки будет отводиться заметный ток и измеренное значение потенциала нельзя будет приравнять к значению равновесного потенциала.

В аналитических лабораториях используют серийно выпускаемые цифровые вольтметры или вольтметры со шкалой, калиброванной в мВ и ед. pH. Эти приборы, называемые иономерами или pH-метрами, имеют входное сопротивление 10^{11}—10^{12} Ом (рис. 10.20).

Для более точных измерений потенциала до сих пор применяют компенсационную схему, предложенную Погендорфом (1841).

Потеициометр Погендорфа (рис. 10.21) состоит из двух контуров — верхнего, включающего источник постоянного напряжеиия, линейиое сопротивлеиие *AB* и перемеииое сопротивление *R*, и нижиего, состоящего из лииейного сопротивлеиия *AB* со шкалой, калиброваиной в вольтах, скользящего контакта *C*, двойного двухполюсиого ключа *П* для введения в цепь стандартной ячейки $E_{ст}$ или изучаемой E_x, нуль-инструмента и телеграфного ключа *K*. В верхнем контуре постояиио течет ток.

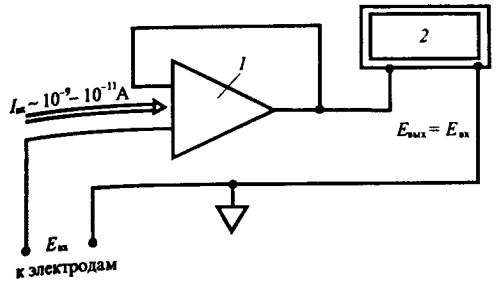


Рис. 10.20. Схема установки для измерения потенциала с помощью иоиомера (pH-метра): *1* — электроиный усилитель тока; *2* — вольтметр цифровой или со шкалой, калиброваиной в милливольтах (мВ) и единицах pH

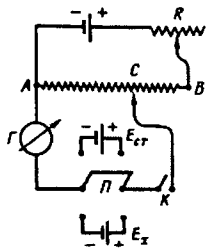


Рис. 10.21. Схема потенциометра Погендорфа

Перед измереиием потенциала E_x иастраивают потеициометр по элементу Вестона ($E_{ст}$). Для этого ключом *П* в цепь вводят $E_{ст}$, устанавливают скользящий контакт на отметку 1,0183 В и подбирают сопротивлеиие *R* так, чтобы при кратковременном замыкаиии ключа *K* нуль-инструмент показал отсутствие тока в нижнем контуре. Затем ключом *П* вводят в цепь E_x и, замыкая ключ *K* иа короткое время, перемещают скользящий контакт до тех пор, пока в иижием коитуре не перестанет протекать ток. Поскольку шкала лииейного сопротивления градуирована в вольтах, остается записать искомую величину E_x.

Элемент Вестоиа

$$Cd(Hg)\,|\,CdSO_4 \cdot \tfrac{8}{3} H_2O(иасыщ), Hg_2SO_4(тв)\,|\,Hg$$

имеет при 25 °C эдс, равную 1,0183 В. При замыкании цепи протекают полуреакции:

иа аноде $Cd(Hg) \rightleftharpoons Cd^{2+} + Hg(ж) + 2e$

иа катоде $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg(ж)$

10.2.3. Ионометрия

Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют *ионометрией*. Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1—2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методик и дешевизной измерительных приборов. Современные портативные иономеры позволяют определять разнообразные ионы и растворенные газы не только в лаборатории, но и в полевых условиях.

Уравнение для метода прямой потенциометрии, связывающее величину измеренного потенциала электрода E и pA, можно получить из выражений

$$E = E_{\text{э.ср}} - E_{\text{из}} + E_j$$

и

$$E_{\text{из}} = \text{const} + s\lg a_{\text{A}},$$

где E — измеренный потенциал; $E_{\text{э.ср}}$ — потенциал электрода сравнения; E_j — диффузионный потенциал; s — угловой коэффициент (крутизна) электродной реакции, $0{,}059/z_{\text{A}}$ (25 °C).

Решая систему уравнений, получаем

$$\text{pA} = -\lg a_{\text{A}} = \frac{(E - K')}{s}. \qquad (10.4)$$

Здесь K' включает const, $E_{\text{э.ср}}$ и неизвестную величину E_j, поэтому нужно либо оценить, либо исключить K'.

Существуют три практических приема: метод градуировки электрода, метод градуировочного графика и метод добавок.

Самый быстрый и простой из них — *метод градуировки электрода.* Чтобы оценить K', достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известным pA. Недостатки этого метода: необходимость принимать найденную по уравнению (10.4) активность равной концентрации (коэффициент активности неизвестен) и полагать неизменность K' во всех дальнейших измерениях, что весьма оптимистично.

При построении *градуировочного графика* во все стандартные и анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. Можно полагать, что ионная сила всех растворов одинакова, и считать, что

$$E_{\text{из}} = \text{const} + s\lg c_{\text{A}}.$$

Оптимальным, особенно в случае анализа растворов сложного состава, является *метод добавок,* основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после введения известного объема стандартного раствора (E_2). Так как

$$-\lg c_{\text{A}}\gamma_{\text{A}} = \frac{z_{\text{A}}(E_1 - K')}{0{,}059}$$

и

$$-\lg \frac{c_{\text{A}}V_{\text{A}} + c_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{A}} + V_{\text{ст}}}\gamma_{\text{A}} = \frac{z_{\text{A}}(E_2 - K')}{0{,}059},$$

то

$$c_{\text{A}} = \frac{c_{\text{ст}}V_{\text{ст}}}{V_{\text{A}} + V_{\text{ст}}}\left(10^{\frac{(E_2 - E_1)}{0{,}059}} - \frac{V_{\text{A}}}{V_{\text{A}} + V_{\text{ст}}}\right)^{-1}.$$

10.2.4. Потенциометрическое титрование

Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемую уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования. Для этого измеряют потенциал после добавления каждой порции титранта. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (скачок титрования), проводят точное титрование, для чего прибавляют сразу почти весь необходимый объем титранта (на 1,5—2 мл меньше), а затем добавляют его маленькими порциями (по 0,10 мл из микробюретки или по 2—4 капли из обычной бюретки) до достижения резкого изменения потенциала и еще некоторый избыток. Из экспериментальных данных, записанных в виде таблицы ($V_{\text{титранта}} - E$), можно методом численной интерполяции (найдя величины $\Delta E/\Delta V$ или $\Delta^2 E/\Delta V^2$) найти объем титранта, затраченный на достижение конечной точки. По полученным данным можно построить кривую титрования в интегральной форме, в виде первой и второй производных (рис. 10.22) и найти коиечную точку графически. Во всех этих случаях полагают, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, поскольку за конечную точку принимают точку максимального наклона кривой. Если скачок титрования большой, то погрешность при невыполнении этого допущения невелика.

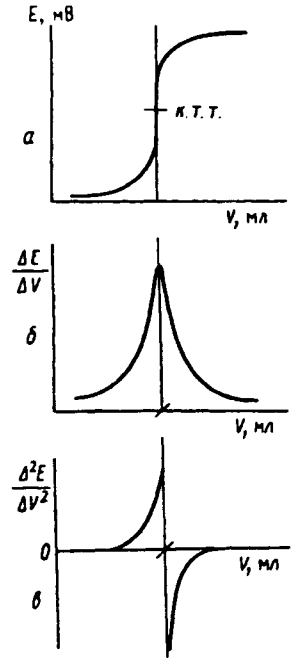


Рис. 10.22. Графический способ нахождения конечной точки титрования:
а — интегральная кривая; *б* — первая пронзводная; *в* — вторая пронзводная

Гран предложил способ обработки данных титрования без использования точки максимального наклона. Экспериментальные данные

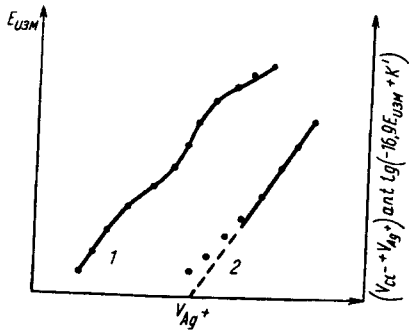


Рис. 10.23. Кривая титрования $2\cdot10^{-4}$ М раствора хлорида натрия $2\cdot10^{-3}$ М раствором нитрата серебра (*1*) и график Грана для данного титрования (*2*)

преобразуют в функции, дающие линейную зависимость от объема титранта. Этот способ позволяет получить более точные результаты для тех случаев, когда скорость изменения *p*-функции вблизи точки эквивалентности мала и кривая титрования выражена плохо.

В качестве типичного примера использования способа Грана рассмотрим титрование $2\cdot10^{-4}$ М хлорид-ионов $2\cdot10^{-3}$ М раствором нитрата серебра (рис. 10.23). Кривая титрования выражена плохо, и отыскать точку максимального наклона трудно (кривая *1*).

Вблизи точки эквивалентности индикаторный серебряный электрод, применяемый при титровании хлорид-ионов, служит электродом II рода и поэтому

$$E_{изм} = E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - 0{,}059\lg[Cl^-] - E_{НКЭ}.$$

Отсюда

$$\lg[Cl^-] = -16{,}9E_{изм} + K',$$

где $16{,}9 = 1/0{,}059$, а $K' = (E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - E_{НКЭ})/0{,}059$. Следовательно,

$$[Cl^-] = \text{antlg}(-16{,}9E_{изм} + K'). \qquad (а)$$

С другой стороны, до точки эквивалентности равновесную концентрацию хлорид-ионов можно рассчитать по формуле

$$[Cl^-] = \frac{V_{Cl^-}c_{Cl^-} - V_{Ag^+}c_{Ag^+}}{V_{Cl^-} + V_{Ag^+}}. \qquad (б)$$

Объединяя формулы (а) и (б), получаем

$$(V_{Cl^-}c_{Cl^-} - V_{Ag^+}c_{Ag^+}) = (V_{Cl^-} + V_{Ag^+})\,\text{ant}\lg(-16{,}9E_{изм} + K'). \qquad (в)$$

Для данного титрования в получением выражении постоянно все, кроме $E_{изм}$ и V_{Ag^+}, поэтому график зависимости

$$(V_{Cl^-} + V_{Ag^+})\,\text{ant}\lg(-16{,}9E_{изм} + K') \text{ от } V_{Ag^+}$$

будет линейным (рис. 10.23, кривая *2*). В непосредственной близости от точки эквивалентности линейная зависимость нарушается, и искривление графика наблюдается тем раньше, чем менее полно протекает реакция. В точке эквивалентности левая часть уравнения (в) становится равной нулю. Экстраполяцией линейного участка графика находим точку на оси $(V_{Cl^-} + V_{Ag^+})\,\text{ant}\lg(-16{,}9E_{изм} + K')$ с ординатой, равной нулю. Абсцисса этой точки и дает искомый объем титранта V_{Ag^+}.

Известен другой прием — титрование до заданного потенциала. Если есть возможность оценить потенциал в конечной точке титрования (это просто сделать, записав предварительно кривую титрования с помощью автотитратора), можно воспользоваться и этим способом.

В потенциометрическом титровании применимы кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования, а также процессы осаждения, протекающие быстро и количественно.

Для кислотно-основного титрования в качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Наиболее часто применяемый стеклянный электрод подробно описан в предыдущем разделе.

Водородный электрод — это первичный электрод для измерения pH. Устройство электрода описано в гл. 6. Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов водорода и в интервале pH от 0 до 14 (25 °С) описывается уравнением

$$E = -0{,}059\text{pH} + \text{const}.$$

В аналитических лабораториях водородный электрод не применяют из-за относительной сложности работы с ним.

Сурьмяный электрод пригоден для измерения pH в интервале от 3 до 10. В основе его работы лежит полуреакция

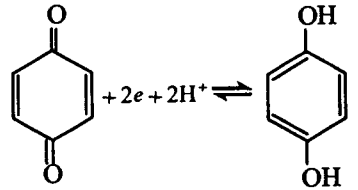
$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$$

В указанном интервале pH

$$E = k' - 0{,}059\text{pH},$$

где k' — константа, характерная для каждого конкретного электрода и определяемая экспериментально. Практического применения этот электрод почти не находит, так как мешают окислители (кислород), восстановители (сероводород), ионы тяжелых металлов.

Хингидронный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в насыщенный хингидроном (молекулярный комплекс 1:1 хинона и гидрохинона) раствор. Потенциал платинового электрода согласно полуреакции



определяется уравнением

$$E = 0{,}7044 - 0{,}059\ \text{pH}.$$

Электрод нельзя применять при pH > 9 (гидрохинон окисляется растворенным кислородом и нарушается соотношение 1:1), а также в присутствии окислителей и

восстановителей, реагирующих с хиноном и гидрохиноном. Достоинством электрода является низкая погрешность результатов.

Индикаторным электродом в окислительно-восстановительном титровании служит платиновый электрод (см. разд. 10.2.1). Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до прибавления титранта и вблизи точки эквивалентности, так как в эти моменты из-за отсутствия одной из форм (окисленной или восстановленной) полуреакции образуется смешанная окислительно-восстановительная пара, где роль отсутствующей окисленной формы выполняет растворенный кислород, а роль отсутствующей восстановленной формы — вода. Приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив, поэтому его трудно измерить.

В осадительном титровании по реакции галогенид-ионов с ионами серебра в качестве индикаторного пригоден серебряный электрод. До точки эквивалентности потенциал электрода в соответствии с уравнением

$$AgX + e \rightleftharpoons Ag + X^-$$

зависит от активности галогенид-ионов

$$E = E^0_{AgX/Ag,X^-} - 0{,}059 \lg a_X$$

и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода определяется полуреакцией

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$$

и зависит от активности собственных ионов

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}$$

(электрод I рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титриметрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциометрии здесь не существует искажения результатов за счет диффузионного потенциала, его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов. Кроме того, нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона.

К числу преимуществ перед визуальным титрованием прежде всего относятся исключение субъективных ошибок, возможность анализа мутных и окрашенных растворов, документальность и сравнительно легкая автоматизация. Но, пожалуй, основное преимущество заключается в возможности дифференцированного титрования компонентов смеси. Сочетание преимущества инструментального фиксирования конечной точки и влияния органического растворителя (метилизобутилкетон) на кислотно-основные свойства позволяет, например, зафиксировать раздельные скачки титрования для смеси пяти кислот — хлорной, соляной, салициловой, уксусной и фенола, что совершенно невозможно сделать с помощью индикаторов.

10.3. Кулонометрия

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (прямая кулонометрия) или на получение титранта (косвенная кулонометрия).

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея.

10.3.1. Законы Фарадея. Варианты кулонометрии

Законы Фарадея формулируются следующим образом.

1. *Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

2. *Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент — это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* (F):

$$F = \frac{QM}{mn}, \qquad (10.5)$$

где Q — количество электричества (It), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n (M— молярная масса определяемого вещества; n — число электронов, участвующих в электродной реакции).

Ясно, что применение формулы (10.5) требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическя кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). По методике выполнения кулонометрических определений различают прямую и косвенную кулонометрию, или кулонометрическое титрование.

10.3.2. Условия проведения прямых и косвенных кулонометрических определений

Непременными условиями проведения и прямых и косвенных кулонометрических определений являются наличие надежного способа измерения количества электричества, способа установления конца электрохимической (в прямой кулонометрии) или химической (в косвенной кулонометрии) реакции.

Единицами количества электричества служат *кулон* (Кл) и *фарадей* (Ф). Кулон — это количество электричества, переносимое за 1 с при постоянном токе в 1 А, т. е. 1 Кл = 1 А·с. Фарадей — это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль эквивалентов вещества. Фарадей равен $6{,}02\cdot10^{23}$ электронов, или 96 487 Кл ($9{,}65\cdot10^{4}$).

Если электролиз проводят при постоянной силе тока, то количество электричества (Q) за время электролиза $t_э$ при постоянном токе I равно

$$Q = It_э, \qquad (10.6)$$

так как интеграл постоянного тока по времени представляет собой произведение величины тока на отрезок времени. Погрешность измерения количества электричества зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи.

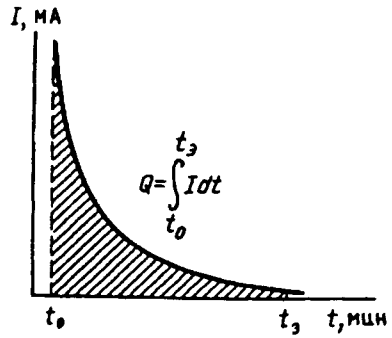


Рис. 10.24. Определение количества электричества в методе прямой кулоиометрии

Если в процессе электролиза ток меняется во времени (прямая потенциостатическая кулонометрия), то количество прошедшего электричества определяют интегрированием

$$Q = \int_0^{t} I dt\,. \qquad (10.7)$$

Можно самописцем записать изменение силы тока как функцию времени (рис. 10.24) и найти количество электричества, измерив площадь под кривой планиметром

(графическое интегрирование). Это просто, но не очень точно и не годится для количественного анализа.

Можно использовать химические интеграторы, или *кулонометры. Кулонометр — это электролитическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100%-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии.* Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества. Если по окончании электролиза измерить массу образовавшегося в кулонометре вещества, то по формуле Фарадея (10.5) можно рассчитать количество электричества:

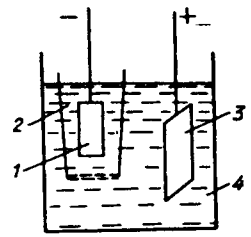


Рис. 10.25. Серебряный кулонометр: *1* — платиновый катод; *2* — стеклянный тигель с пористым дном; *3* — серебряный анод; *4* — раствор $AgNO_3$

$$Q = \frac{mnF}{M}.$$

Рассмотрим принцип работы наиболее известных кулонометров.

Серебряный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платинового катода и серебряного анода, погруженных в раствор нитрата серебра. При прохождении тока на катоде осаждается металлическое серебро $Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag_{(тв)}$. Осадок хрупкий, поэтому катод помещают в стеклянный тигель с дном из пористого стекла, чтобы собрать упавшие с катода частички осадка (рис. 10.25). Тщательно вымытые тигель и платиновый катод высушивают до постоянной массы при 150 °С, погружают в кулоиометр и последовательно включают его в цепь кулонометрической ячейки. По окончаии электролиза цепь размыкают, тигель с катодом вынимают, тщательно моют, высушивают до постоянной массы и взвешивают. По разности находят массу осадка серебра и рассчитывают количество электричества (по закону Фарадея при прохождении 1 Кл электричества осаждается 1,118 мг серебра).

Медный кулонометр. Электролитическая ячейка состоит из платинового катода и платинового анода, погруженных в подкисленный серией кислотой раствор сульфата меди. При прохождении тока иа катоде выделяется осадок металлической меди ($Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu_{(тв)}$). Взвесив катод до и после электролиза, рассчитывают количество прошедшего электричества (при прохождении 1 Кл электричества на катоде осаждается 0,3295 мг меди).

Серебряный и медный кулонометры по точности превосходят все остальные кулонометры, но они иеудобны в работе. Более удобными являются газовые кулонометры, применяемые для измерения малых количеств электричества.

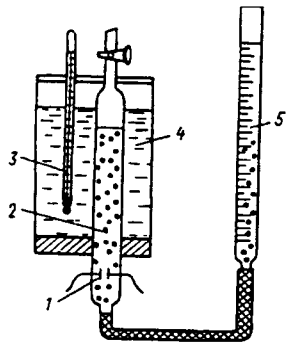


Рис. 10.26. Газовый кислородно-водородиый кулонометр:
1 — платиновый электрод; *2* — раствор K_2SO_4; *3* — термометр; *4* — вода; *5* — бюретка

Водородно-кислородный газовый кулонометр. В основе работы этого электрода лежит реакцня электролитического разложения воды (рис. 10.26). При электролизе на катоде выделяется водород $H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$, а иа аноде — кислород $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$. Измерив суммарный объем образовавшегося газа, рассчитывают количество прошедшего электричества (при нормальных условиях 1 Кл = 0,1791 см^3 газа). При плотиостях тока 0,05 А/см^2 водородно-кислородный кулонометр дает заниженные результаты, поэтому для измереиия малых количеств электричества рекомендуют водородно-азотный газовый кулонометр, основанный на реакции электролитического разложения раствора гидразина.

Современные установки для потенциостатической кулонометрии снабжаются электронными интеграторами. В цепь обратной связи операционного усилителя включают конденсатор, работающий без заметной утечки в течение некоторого времени. Заряд конденсатора, пропорциональный прошедшему за время электролиза току, измеряют по величине напряжения на конденсаторе. Цифровой счетчик показывает количество кулонов электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества.

10.3.3. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока, либо потенциал рабочего электрода. В первом случае необходимо иметь гальваностат, во втором — потенциостат.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока применяется сравнительно редко. При использовании этого метода определяемое вещество должно быть предварительно выделено на электроде в виде металла или оксида. Тем не менее этот метод удобен, например, при определении толщины металлических покрытий. В этом случае рабочим электродом служит изучаемый образец. Суть метода наглядно показана на рис. 10.27. Как только весь определяемый металл будет удален с электрода в виде ионов M^+, произойдет скачок потенциала, свидетельствующий об окончании электродной реакции $M \rightarrow M^+$. Массу определяемого металла находят, измерив время до скачка потенциала.

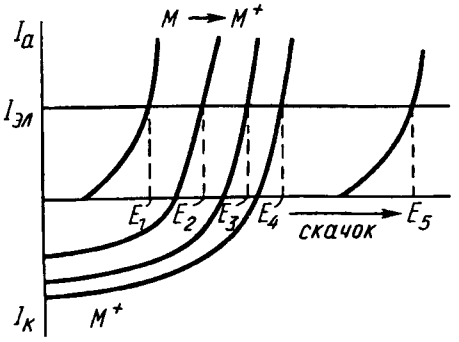


Рис. 10.27. Определеиие металла М, выделениого иа электроде, методом прямой кулонометрии при постоянной силе тока $I_{эл}$:
E_1 —потенциал рабочего электрода в начальиый момент времеии; E_4 — потенциал электрода в момент завершения электропревращеиия $M \rightarrow M^+$

Чаще применяют *прямую кулонометрию при постоянном потенциале рабочего электрода.* Очень важно правильно выбрать потенциал электрода, чтобы исключить протекание конкурирующих реакций и обеспечить 100%-ный выход по току. Для этого изучают поляризационные кривые в предполагаемых условиях проведения электролиза. В процессе электролиза при постоянном потенциале сила тока уменьшается в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества:

$$I_t = I_0 e^{-kt}, \qquad (10.8)$$

где I_t — сила тока в момент времени t; I_0 — сила тока в начальный момент электролиза; k — коэффициент, пропорциональный площади поверхности электрода A, коэффициенту диффузии вещества D и обратно пропорциональный объему раствора V, толщине диффузионного слоя δ и равный $0,43AD/V\delta$.

Электролиз ведут до достижения остаточного тока I_t, величина которого определяется требуемой точностью. Если допустима погрешность порядка 1%, то электролиз можно считать завершенным при $I_t \sim 0,01I_0$; для снижения погрешности до 0,1% необходимо добиться, чтобы $I_t \sim 0,001I_0$. Время достижения конца электрохимической реакции в соответствии с формулой (10.8) сокращается при использовании рабочих электродов с большой поверхностью и интенсивном перемешивании раствора. В ряде случаев можно воспользоваться повышением температуры.

Прямая кулонометрия — это высокочувствительный и точный метод анализа. Если погрешность измерения времени не превышает 5 с (а современные электронные хронометры позволяют измерять время с погрешностью порядка 0,01 с), общая погрешность метода составляет по-

рядка 0,5%. При проведении электролиза в течение 10^3 с при силе тока 1 мкА принципиально возможно определить до 10^{-9} г вещества. Метод безэталонный и легко поддается автоматизации.

10.3.4. Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. *Такой титрант называют электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают, — генераторным.*

Для получения электрогенерированных титрантов можно использовать растворитель (например, из воды можно получить OH^- при восстановлении ее на катоде или H^+ при окислении на аноде), специально введенный в кулонометрическую ячейку реагент (например, при окислении KI можно получить I_2) и, наконец, материал генераторного электрода. Так, на аноде из ванадия (пригодны также электроды из хрома, серебра, меди) можно получить V(V), что значительно более выгодно, чем получать V(V), окисляя V(IV) [сравните время генерации для реакций $V^0 - 5e \rightarrow V(V)$ и $V(IV) - 1e \rightarrow V(V)$].

Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования (*внутренняя генерация*) или в отдельном устройстве (*внешняя генерация*), а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. К последнему способу прибегают в том случае, когда по каким-то причинам внутренняя генерация невозможна. Примеры электрогенерированных кулонометрических титрантов приведены в табл. 10.6.

Для обеспечения 100%-ной эффективности тока необходимо ввести избыток вспомогательного реагента (при генерации титранта из воды или материала электрода эта проблема решается сама собой). В этом случае протекание конкурирующих реакций на электроде исключается, титрант будет генерироваться в количестве, эквивалентном определяемому веществу, и по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно будет правильно рассчитать содержание определяемого вещества.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии. Используют и визуальные индикаторы (крахмал — при титровании иодом или фенолфталеин — при кислотно-основном титровании) и различные инструментальные методы (pH-метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Кулонометрическое титрование применяется для определения и электроактивных и электронеактивных веществ (см. табл. 10.6).

Таблица 10.6. Электрогенерированные кулонометрические титранты

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на генераторном электроде	Применение
		Кислотно-основное титрование	
OH^-	H_2O	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	Титрование кислот
H^+	H_2O	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$	Титрование оснований
		Осадительное титрование	
Ag^+	Ag-анод	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	Титрование Cl^-, Br^-, I^-, органических серосодержащих веществ
		Окислительно-восстановительное титрование	
Mn^{3+}	$MnSO_4$	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e$	Титрование Fe (II), $H_2C_2O_4$
Br_2	KBr	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e$	Титрование I^-, As (III), фенолов
$CuCl_3^{2-}$	$CuCl_2$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	Титрование Cr (VI), IO_3^-
Cl_2	KCl	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$	Титрование I^-, As (III)
I_2	KI	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$	Титрование $S_2O_3^{2-}$, As (III)

К числу преимуществ перед другими видами титрования в первую очередь следует отнести то, что нет никаких проблем с приготовлением, стандартизацией и хранением титранта, так как его получают в процессе титрования и тут же расходуют. При электрогенерации можно получать такие титранты, которые обычным способом получить либо достаточно сложно (например, стандартный раствор Fe(II)) или практически невозможно (стандартный раствор Cl_2 или Ag (III)). В методе кулонометрического титрования все эти титранты получают довольно просто, да еще и с помощью одного и того же источника постоянного тока. Важно также, что, контролируя силу тока при генерации титранта, можно «прибавлять» титрант сколь угодно малыми порциями, причем сделать это намного проще, чем с помощью обычной бюретки.

При проведении кулонометрического титрования необходимо измерять силу тока при генерации титранта и время достижения конца титрования. Качество современных приборов для измерения силы тока и времени позволяет достигать высокой точности определения. Если при этом устранена возможность протекания конкурирующих реакций (в принципе это достигается при проведении предэлектролиза), то по совокупности характеристик кулонометрическое титрование является простым, удобным и надежным методом анализа.

10.4. Вольтамперометрические методы

Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), полученных в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, называют вольтамперометрическими. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса. Метод предложен в 1922 г. чешским электрохимиком Ярославом Гейровским и назван им полярографией. За выдающиеся заслуги в развитии теории и практики метода Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия. В настоящее время название полярография сохранено в память создателя метода для раздела вольтамперометрии, где индикаторным электродом служит капающий ртутный электрод.

Современная вольтамперометрия — высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения следовых количеств веществ. Для ряда элементов метод конкурентоспособен с атомно-абсорбционной спектроскопией. К другим несомненным достоинствам следует отнести возможность одновременного определения нескольких компонентов (в оптимальных условиях эксперимента до четырехпяти), а также то, что современный полярограф позволяет получить линейную зависимость тока от концентрации в диапазоне $10^{-8} - 10^{-2}$ М.

10.4.1. Общие вопросы

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода (в современной научной литературе часто называемого рабочим электродом) и электрода сравнения (рис. 10.28, *а*). Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности индикаторного электрода (микроэлектрода) значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на нем во много раз (десятки тысяч) больше, чем на электроде сравнения, поэтому при включении развертки внешнего напряжения микроэлектрод поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и обычно полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным), но это справедливо лишь при протекании через ячейку небольших токов. Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение $E_{1/2}$, рекомендуется применять трехэлектродную ячейку (рис. 10.28, *б*). Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает и он сохраняет потенциал постоянным.

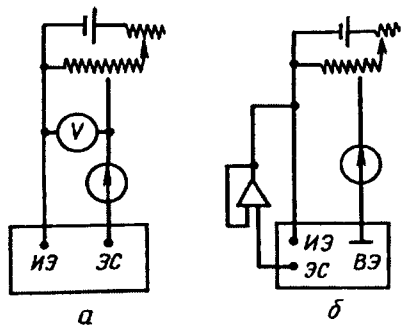


Рис. 10.28. Двухэлектродная (*а*) и трехэлектродная (*б*) ячейки для вольтамперометрических измерений:
ИЭ — индикаторный электрод; ЭС — электрод сравнения; ВЭ — вспомогательный электрод

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии применяют чаще других насыщенный каломельный (табулированные величины $E_{1/2}$ обычно дают относительно этого электрода), а также хлоридсеребряный. В рутинных работах, цель которых состоит в определении концентрации, удобно использовать слой ртути на дне ячейки (рис. 10.29), называемый обычно ртутным анодом. Недостатком этого электрода является то, что его потенциал зависит от состава раствора, контактирующего с ним.

Индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины и токопроводящих углеродных материалов (графит, стеклоуглерод). Ртуть — жидкий металл, и поэтому электродом может служить либо неподвижно закрепленная капля (см. разд. 10.4), либо капли, вытекающие под давлением столба ртути из тонкого капилляра (рис. 10.29). Такой электрод называется капающим ртутным. Вольтамперограммы, полученные в ячейке с капающим ртутным электродом, называют полярограммами.

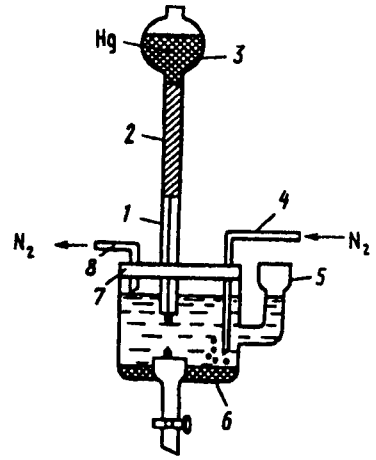


Рис. 10.29. Простейшая полярографическая ячейка:
1 — стеклянный капилляр; *2* — полиэтиленовый шланг; *3* — груша с металлической ртутью; *4* — стеклянная трубочка с оттянутым коицом для ввода азота; *5* — вороика для смеиы раствора; *6* — дониая ртуть (Hg—анод); *7* — полиэтиленовая крышка с отверстиями; *8* — короткая стеклянная трубочка для вывода азота

10.4.2. Классическая полярография

Для регистрации классических полярограмм ячейку с капающим ртутным индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения (или донной ртутью) через калиброванное линейное сопротивление присоединяют к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2—5 мВ/с. Для обеспечения достаточно высокой электропроводности в ячейку помещают 0,05—1 М раствор индифферентного электролита (фона). В этих условиях

$$R_р = 0 \text{ и } R_э \ll R_из,$$

и электрический эквивалент ячейки (см. рис. 10.2) можно упростить и представить в виде параллельно соединенных активного сопротивления индикаторного электрода и емкости двойного слоя электрода. За исключением измерений, проводимых при высокой чувствительности прибора, можно пренебречь током, протекающим через двойной слой, поэтому

$$E = IR_из.$$

Это означает, что вид полярограммы (поляризационной кривой в координатах I — E) определяется только величиной сопротивления капающего ртутного электрода.

Капающий ртутный электрод обладает двумя, присущими только ему, качествами. Во-первых, строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивают хорошую воспроизводимость площади поверхности и постоянное ее обновление. Поэтому воспроизводимость полярограмм практически абсолютная. Во-вторых, ртутный электрод является почти идеально поляризуемым в очень широком интервале потенциалов, ограниченном в анодной области электродными реакциями окисления ртути (+0,4 В в кислой и 0,06 В в щелочной среде), а в катодной

реакциями восстановления иона H^+ (от –1 до –1,5 В в зависимости от концентрации кислоты) или катиона фонового электролита (от –2 В для ионов щелочных металлов до –2,5 В для R_4N^+). Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из иных материалов.

Размер капли и период капания (время с момента появления капли из капилляра до момента отрыва и падения) зависят от длины н внутреннего диаметра капилляра, а также от высоты столба ртути над капилляром.

Известен капающий ртутный электрод с принудительным отрывом капли (с регулируемым периодом ее жизни), снабженный механическим стряхивателем (молоточек, ударяющий по держателю капилляра через заданные промежутки времени). Это позволяет обеспечить лучшую воспроизводимость величины поверхности капли, устранить втягиваиие ртути в капилляр при свободном отрыве и всасывание раствора в капилляр.

Наиболее совершенной современной конструкцией ртутного капающего электрода с принудительным отрывом капли является статический ртутный электрод. Специальное устройство позволяет формировать каплю ртути с любым периодом жизни и любого размера в пределах, зависящих от внутреннего диаметра капилляра.

Такой электрод используют в современных полярографах в качестве индикаторного при регистрации инверсионных вольтамперограмм (см. разд. 10.4.7).

Перед регистрацией полярограммы необходимо удалить растворенный кислород, поскольку он электроактивен. Сделать это можно, насыщая раствор инертным газом (азот, аргон, гелий). В рутинных работах из щелочных растворов кислород удаляют с помощью сульфита натрия ($O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$).

Классическая полярограмма в идеализированном виде изображена на рис. 10.30. Ее характеристиками являются: сила предельного диффузионного тока $I_д$, мкА (или пропорциональная величина — высота волны, мм), потенциал в точке максимального наклона участка *Б—В* ($I = I_д/2$), называемый потенциалом полуволны $E_{1/2}$, В, и наклон восходящего участка *Б—В*. Они и позволяют использовать полярографию как метод анализа (сила то-

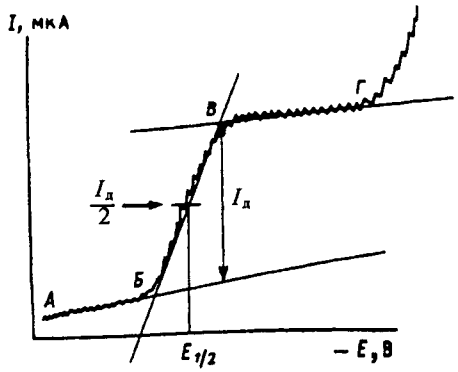


Рис. 10.30. Классическая полярограмма

ка пропорциональна концентрации) и исследования ($E_{1/2}$ и наклон зависят от природы вещества).

Как видно из рис. 10.30, полярограмма состоит из трех участков: пологого участка *А—Б*, участка *Б—В*, характеризующегося резким подъемом тока за счет электрохимической реакции, и, наконец, участка *В—Г*, соответствующего установлению практически постоянного значения тока. Подъем тока в точке *Г* обусловлен новой электрохимической реакцией. Рассмотрим каждый из этих участков подробнее.

На начальном участке *А—Б* ток с изменением потенциала изменяется очень слабо. Это означает, что до начала электрохимической реакции (точка *Б*) ртутный электрод является почти идеально поляризуемым. Небольшой ток, протекающий на начальном участке полярограммы, называют остаточным. Основной вклад в него вносит формирование двойного электрического слоя — конденсатора.

Поверхность ртути, как любого металла, в растворе заряжена. При разомкнутой цепи ртуть заряжена положительно. При увеличении потенциала положительный заряд уменьшается, достигает нуля (точка нулевого заряда) при потенциале, зависящем от природы аниона фона, и затем ртуть заряжается отрицательно. Это выражается так называемой электрокапиллярной кривой (рис. 10.31). Заряд образующегося молекулярного конденсатора определяется соотношением

$$q = E/C,$$

где q — заряд; E — потенциал; C — емкость конденсатора. Расстояние межу «пластинами» (одна — поверхность электрода, другая — плоскость, проходящая через центры ближайших к нему ионов) порядка 0,1 нм, поэтому емкость конденсатора достаточно велика.

Процесс формирования и заряжения конденсатора повторяется на каждой капле и поэтому протекает небольшой, но устойчивый *ток заряжения* (*емкостный ток* I_C):

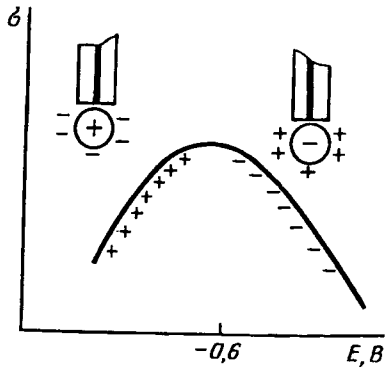


Рис. 10.31. Элекрокапиллярная кривая

$$I_C = \mathrm{d}q/\mathrm{d}t\,.$$

Поверхность капающего электрода A меняется во времеии, поэтому

$$I_C = C'_f(E)(\mathrm{d}A/\mathrm{d}t)(E_м - E)\,,$$

где $C'_f(E)$ — емкость, отнесенная к единице поверхности; $E_м$ — точка нулевого заряда.

Вторым слагаемым остаточного тока является ток, обусловленный восстановлением электроактивных примесей, чаще всего плохо удаленного кислорода. Остаточный ток не связан с концентрацией определяемого вещества, поэтому его желательно уменьшить. Вклад, вносимый электроактивными примесями, снижают, применяя чистые реактивы и воду. А вот ток заряжения в условиях классической полярографии снизить нельзя и это, как будет показано дальше, ограничивает ее возможности.

При достижении точки *Б* (потенциал выделения) начинается электрохимическая реакция (см. рис. 10.30), иапример,

$$Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)_{амальгама}$$

С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода — электрод деполяризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, и называют деполяризатором.

Сначала разряжаются частицы, иаиболее богатые энергией, т. е. находящиеся непосредственно у поверхности электрода, затем — частицы с меньшей энергией. Их число экспонеициально растет по мере убыли их энергии, по такому же закону растет и протекающий через ячейку фарадеевский ток. Вокруг ртутной капли создается обедненный деполяризатором слой, в который из глубины раствора диффундирует деполяризатор. Но обычно скорость электрохимической реакции выше скорости диффузии, поэтому устанавливается стабильное динамическое равновесие между силой тока (I), градиентом концентрации ($\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$) и толщиной диффузионного слоя (δ), при котором все ионы деполяризатора, достигшие поверхности электрода, немедленно восстаиавливаются и ток достигает предельного зиачения, не зависящего от потенциала (концепция диффузионного слоя Нернста).

Массоперенос деполяризатора к поверхности электрода может осуществляться не только за счет диффузии, ио и механической или тепловой конвекции и электростатического притяжения полем электрода. В иеперемешиваемом термостатированном растворе конвекция любого рода практически отсутствует (строго говоря, происходит размешивание раствора падающей каплей ртути). Миграционную составляющую тока устраняют, вводя избыток фонового электролита. Доля тока, переиосимого деполяризатором, в этом случае ничтожно мала по сравнению с током, переносимым ионами фона. В итоге предельный ток определяется только диффузией деполяризатора из объема раствора в обедненный приэлектродный слой и поэтому он называется *диффузионным*, $I_д$.

Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций в объеме раствора, c^0, и у поверхности электрода, c^s:

$$V_{\text{диф}} = k'(c^0 - c^s),$$

поэтому диффузионный ток

$$I_{\text{д}} = k''V_{\text{диф}} = k'k''(c^0 - c^s) = k(c^0 - c^s).$$

При потенциалах предельного тока $c^s \approx 0$, поэтому

$$I_{\text{д}} = kc^0, \qquad (10.9)$$

предельный диффузионный ток пропорционален концентрации деполяризатора в растворе.

Что входит в величину коэффициента пропорциональности k? Из закона Фарадея следует, что ток, обусловленный электрохимической реакцией, пропорционален числу молей деполяризатора, подходящих к электроду в единицу времени:

$$I = nF\frac{dN}{dt}.$$

Если деполяризатор подходит к электроду только в результате диффузии, то сомножитель dN/dt можно найти из выражения I закона Фика для линейной диффузии:

$$dN = Dq\frac{dc}{dx}dt,$$

гласящего, что число молей вещества, диффундирующего через площадь q на расстоянии x от поверхности электрода, пропорционально площади q, градиенту концентрации dc/dx и интервалу времени dt. Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии, он равен числу молей вещества, диффундирующего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. В зависимости от природы деполяризатора его величина колеблется в интервале $n\cdot10^{-6} - n\cdot10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$.

Итак, диффузионный ток

$$I_{\text{д}} = nF\frac{dN}{dt} = nFqD\left(\frac{dc}{dx}\right)x = 0$$

определяется градиентом концентрации у поверхности электрода, т. е. на расстоянии $x = 0$.

Градиент концентрации, отражающий изменение концентрации в зависимости от расстояния до электрода и времени, можно найти из выражения для II закона диффузии Фика:

$$\frac{dc}{dx} = D\frac{d^2c}{dx^2}.$$

При граничных условиях

$$c_{x,t} = \begin{cases} c^0, \text{ при } t = 0 \\ c^s, \text{ при } t > 0 \end{cases}$$

решение записывается в виде известного интеграла функции ошибок:

$$c_{x,t} = (c^0 - c^s)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{Dt}}\exp(-y^2)\,dy,$$

где y — вспомогательная переменная интегрирования. Дальнейшие математические выкладки слишком трудоемки, с ними можно ознакомиться в специальной литературе. Здесь же ограничимся конечной формулой, полученной Ильковичем, для капающего ртутного электрода (все предыдущие рассуждения относились к плоскому электроду) при следующих допущениях: 1) скорость диффузии является определяющим фактором (для обратимого электродного процесса это справедливо для любой точки волны, для необратимого — только для потенциалов предельного тока); 2) ртутная капля является свободным шаром; 3) на расстояниях $x \ll r_{\text{электрода}}$ сферический капающий ртутный электрод можно считать плоским, а диффузию к нему — линейной (т. е. в одном направлении); 4) рост поверхности ртутной капли эквивалентен движению вещества к электроду.

При указанных выше граничных условиях с учетом того, что $q = 0{,}85m^{2/3}t^{2/3}$, получаем уравнение Ильковича, описывающее зависимость предельного диффузионного тока от концентрации деполяризатора:

$$I_{\text{д}} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \qquad (10.10)$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии, см^2·с$^{-1}$; m — скорость вытекания ртути, мг·с$^{-1}$; t — время жизни капли (период капания), с; c — концентрация, ммоль/л; I — ток, мкА.

Из этого уравнения видны и отличительные признаки диффузионного тока: так как $I_{\text{д}} = km^{2/3}t^{1/6}$, а $m = kH$ (H — высота столба ртути над капилляром) и $t = k/H$, то $I_{\text{д}} = kH^{1/2}$, т. е. диффузионный ток пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути. Диффузионный ток растет с повышением температуры ($I_{\text{д}} = kD^{1/2}$), температурный коэффициент составляет 1—2% на градус.

Если самой медленной стадией электродного процесса является диффузия (см. разд. 10.1.6), электродный процесс называют обратимым. Для обратимых процессов характерны высокие константы скоростей гетерогенной реакции переноса электронов. В условиях классической полярографии, т. е. при времени жизни капли ~ 3 с и скорости развертки потенциала 2—5 мВ/с в зависимости от величины константы (k_s, см·с$^{-1}$), различают процессы: обратимые — $k_s > 2\cdot10^{-2}$; квазиобратимые — $k_s = 2\cdot10^{-2} - 2\cdot10^{-5}$; необратимые — $k_s < 5\cdot10^{-5}$.

В табл. 10.7 приведено несколько конкретных примеров, внимательное рассмотрение которых позволяет сделать интересные выводы. Величина k_s зависит от природы окислительно-восстановительной системы. «Удобные» для полярографического определения окислительно-восстановительные системы ($Cd^{2+} \rightarrow Cd$, $Tl^{+} \rightarrow Tl$, $Pb^{2+} \rightarrow Pb$) имеют высокие значения k_s. Состав фона существенно влияет на величину k_s и в ряде случаев ($Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$) можно, изменяя фон, существенно увеличить обратимость электродного процесса.

Таблица 10.7. **Величины k_s, измереиные иа капающем ртутиом электроде в условиях классической полярографии ($t \sim 3$ с, $V = 5$ мВ/с)**

Окнслительно-восстановительная система	Фон	k_s, см·с$^{-1}$
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	1 М KCl	2,9
$Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$	1 М KCl	0,15
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	1 М KCl	0,2
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	1 М KCl	$1\cdot10^{-5}$
$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	1 М HCl	2,0
$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	1 М $HClO_4$	$3\cdot10^{-4}$

Степень обратимости электродного процесса отражается на форме полярограммы (рис. 10.32). При одинаковых концентрациях c и равном числе электронов n в случае обратимого восстановления полярограмма более крутая, т. е. выражена более четко и, следовательно, в меньшей степени искажается остаточным током.

Для обратимого процесса восстановления на капающем ртутном электроде

$$M^{n+} + ne + Hg \rightleftharpoons M(Hg)$$

выведено уравненне, связывающее величины потенциала и тока в любой точке восходящего участка волны. В случае обратимых процессов, когда k_s велнка, соотношение c_{Ox}/c_{Red} на поверхностн электрода определяется величнной потенциала в соответствнн с уравненнем Нернста:

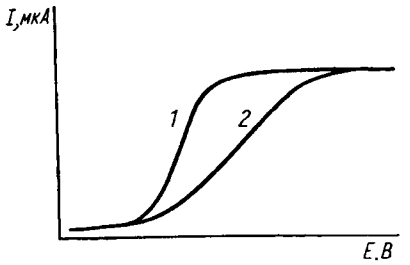


Рис. 10.32. Полярограммы обратимо (*1*) н необратимо (*2*) восстанавливающегося деполяризатора

$$E = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{c^a_M \gamma_M}{c^s_{M^{n+}}\gamma_{M^{n+}}},$$

где c^a_M — концентрацня металла в амальгаме; $c^s_{M^{n+}}$ — концентрацня M^{n+} на поверхности электрода.

Прн увеличенин потенцнала электрода $c^s \rightarrow 0$, $c^a \rightarrow \infty$. Из уравненнй для тока $I = k_{M^{n+}}(c^0 - c^s)$ в любой точке волны н $I_{пр} = k_{M^{n+}}c^0$ прн потенцналах предельного тока находнм, что

$$c^s = \frac{I_{пр} - I}{k_{M^{n+}}}.$$

Концентрация амальгамы c^a_M в любой точке волны определяется уравнением

$$c^a_M = \frac{I}{k_M},$$

где k_M — коэффициент диффузни атома М в ртути. Подставив найденные c^s н c^a_M в уравнеиие Нернста, получаем *уравнение обратимой полярографической волны:*

$$E = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{\gamma_M k_{M^{n+}}}{\gamma_{M^{n+}}k_M} - \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{I}{I_{пр} - I} = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{I}{I_{пр} - I}. \quad (10.11)$$

Из уравнення (10.11) внднo, что, еслн восстановленне идет не до свободного металла, а до промежуточной степени окнсления, величнна $E_{1/2}$ практическн не отличается от E^0 для этой окнслительно-восстановительной снстемы.

Полярограмму (рнс. 10.33, *а*), описываемую уравнением (10.11), можно представить графнчески (рис. 10.33, *б*). Графнк позволяет точнее, чем непосредственно по полярограмме, найти величину $E_{1/2}$ и, кроме того, по котангенсу угла наклона ($59{,}16/n$ мВ при 25 °С) оценить число электронов, участвующих в электродной реакции. Если число электронов нзвестно, это же уравнение можно использовать для оценки обратимостн электродного процесса, сравнивая экспернментальную величину котангенса угла наклона с теоретической.

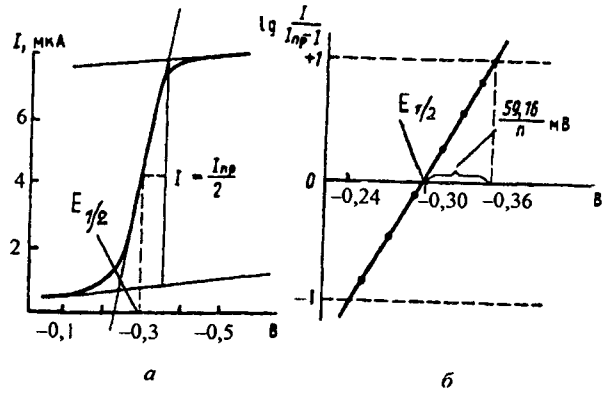


Рис. 10.33. Полярограмма обратимо восстанавливающегося деполяризатора в координатах I—E (*а*) и $\lg\frac{I}{I_{пр}-I}$—E (б)

Существует другой простой способ оценки обратимости электродного процесса в классической полярографии. Для обратимого электродного процесса (рис. 10.34)

$$E_{1/4} = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n}\lg(1/3)$$

и

$$E_{1/4} = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n}\lg 3\,,$$

поэтому

$$E_{3/4} - E_{1/4} = -\frac{0{,}0565}{n}\ \text{В}.$$

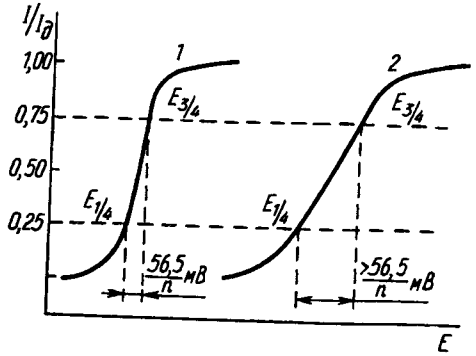


Рис. 10.34. Простейший способ установления обратимости электродного процесса: деполяризатор восстанавливается обратимо (*1*) и необратимо (*2*)

Для необратимых электродных процессов величина $E_{3/4} - E_{1/4}$ значительно более отрицательна (рис. 10.34).

Из уравнения (10.11) вытекает возможность использования полярографии для изучения комплексообразования. Для обратимого электродного процесса восстановления комплексного соединения равновесие между M^{n+}, L^{x-} и $ML_p^{(n-ix)+}$ устанавливается быстро, величина $E_{1/2}$ должна быть

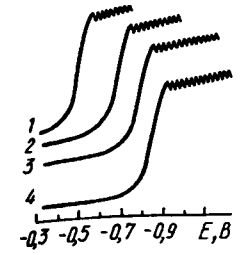


Рис. 10.35. Смещение $E_{1/2}$ восстановления Pb(II) на фоне 1 М раствора нитрата калия при добавлении гидроксида натрия:
1 — 1 М KNO_3; *2* — 1 М KNO_3 + $1\cdot10^{-2}$ М NaOH;
3 — 0,9 М KNO_3 + 0,1 М NaOH; *4* — 1 М NaOH

более отрицательна, чем $E_{1/2}$ свободного иона Me^{n+} (рис. 10.35). По зависимости $E_{1/2}$ от равновесной концентрации лиганда можно рассчитать константу устойчивости и число лигандов в комплексе:

$$E_{1/2(\text{компл})} - E_{1/2(\text{своб})} = -\frac{0{,}059}{n}\lg\beta_i - 0{,}059\frac{i}{n}\lg[\text{L}]. \qquad (10.12)$$

Эта зависимость линейная, угловой коэффициент наклона определяется числом координированных лигандов. Уравнение справедливо при условии $c_L \gg c_M$. По сдвигу потенциалов полуволн были определены константы устойчивости многих обратимо восстанавливающихся комплексов, например комплексов кадмия (II) с этилендиамиином, 1,10-фенантролином, 2,2г-дипиридилом, индия (III) с хлорид-иоиами, свинца (II) с гидроксид- ионами.

Все приведенные в этом разделе уравнения справедливы только для метода классической полярографии, когда скорость развертки потенциала не превышает 2—5 мВ/с и электродный процесс согласно концепции Нернста контролируется только диффузией [см. уравнение (10.10)] и протекает обратимо [см. уравнения (10.11) и (10.12)].

Полярографические максимумы. Нормальный вид полярограмм может искажаться за счет появления острых пиков в начале площадки предельного тока или довольно пологих горбов на той же площадке. Это так называемые полярографические максимумы I и II рода. В качестве примера на рис. 10.36 приведена полярограмма восстановления кислорода на

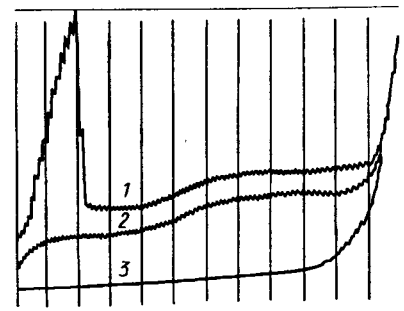


Рис. 10.36. Максимум I рода на полярограмме кислорода:
1 — на фоне 0,05 М раствора хлорида калия; *2* — та же полярограмма после добавления желатины; *3* — полярограмма 0,05 М раствора хлорида калия после удаления растворенного кислорода

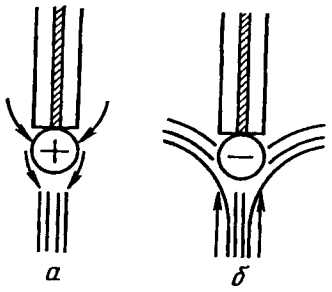


Рис. 10.37. Направление движения раствора у поверхности электрода при положительном (*а*) и отрицательном (*б*) зарядах ртутной капли

фоне разбавленного раствора хлорида калия, на которой первая волна, соответствующая восстановлению кислорода до пероксида водорода, искажена максимумом I рода.

Появление максимумов, выражающееся в увеличении тока сверх предельного диффузионного, обусловлено перемешиванием раствора в результате движения поверхности капли. Существуют две причины, вызывающие движение поверхности капли ртути. Из-за частичного экранирования капли капилляром заряд, а соответственно и поверхностное натяжение распределяются неравномерно. Участки с высоким поверхностным натяжением стремятся сократиться, а с более низким — растянуться. Движение раствора вблизи капли при потенциалах образования максимумов наблюдали с помощью мельчайших частиц угольного порошка. Интересно, что в зависимости от заряда капли (рис. 10.37) раствор перемещается в разных направлениях. Так возникают максимумы I рода при потенциалах положительной и отрицательной ветви электрокапиллярной кривой (см. рис. 10.31). У деполяризаторов, имеющих $E_{1/2}$ вблизи точки нулевого заряда, максимумы не наблюдаются.

Максимумы искажают полярограмму и затрудняют ее расшифровку. К счастью, их довольно легко удалить: надо ввести поверхностно-активное вещество, способное адсорбироваться в данной области потенциалов. В результате исчезнут участки с повышенным поверхностным натяжением, движение поверхности прекратится и максимум исчезнет. Для подавления максимумов применяют желатину, камфару, высшие спирты и различные синтетические ПАВ, например тритон Х-100. Концентрацию ПАВ подбирают эмпирически. Необходимо избегать бесконтрольных избытков, так как влияние ПАВ не ограничивается устранением максимума, а может проявиться в заметном искажении полярограммы (снижение предельного тока, смещение $E_{1/2}$ к более отрицательным величинам и др.).

Вторая причина, приводящая к движению поверхности капли и возникновению максимумов II рода, обусловлена появлением завихрений внутри капли при быстром вытекании ртути из капилляра. Обычно достаточно уменьшить давление ртути, снизив высоту ртутного столба, чтобы максимум II рода исчез.

10.4.3. Способы улучшения соотношения емкостный ток — фарадеевский ток. Современные разновидности полярографии

Ток, протекающий через ячейку, является суммой фарадеевского (аналитический сигнал) и емкостного (помеха) токов. При понижении концентрации деполяризатора соотношение I_F/I_C ухудшается и становится трудно выделить аналитический сигнал на фоне помехи. Уже при концентрации деполяризатора порядка $n \cdot 10^{-5}$ М фарадеевский и емкостный токи сравнимы по величине, поэтому классическая полярография непригодна для определения более низких концентраций деполяризатора.

Соотношение I_F/I_C можно улучшить за счет: увеличения I_F; уменьшения I_C; разделения I_F и I_C.

Эти возможности за счет иного, чем в классической полярографии способа развертки потенциала и иного способа измерения тока, реализуются в осциллографической полярографии и инверсионной вольтамперометрии (увеличение I_F), импульсной и квадратно-волновой переменнотоковой полярографии (уменьшение I_C) и синусоидальной переменнотоковой полярографии (разделение I_F и I_C).

10.4.4. Вольтамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала (осциллографическая полярография)

В этом методе поляризующее постоянное напряжение, изменяющееся по линейному закону, подают в отличие от классической полярографии с очень высокой скоростью (0,1—1 В/с). Развертку потенциала от некоторой начальной величины включают в определенный момент жизни капли. Если уравнение, связывающее величину поверхности ртутной капли со скоростью вытекания ртути m и временем жизни t капли $A = 0{,}85m^{2/3}t^{2/3}$, продифференцируем по t

$$\frac{dA}{dt} = \frac{2}{3}0{,}85m^{2/3}t^{-1/3},$$

то увидим, что в конце жизни капли скорость роста А уменьшается. Поэтому развертку потенциала целесообразно начинать ближе к концу жизни капли (~0,7t), когда ее поверхность практически достигла максимума (рис. 10.38, *а*).

Высокая скорость развертки потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли. Общий вид осциллопо-

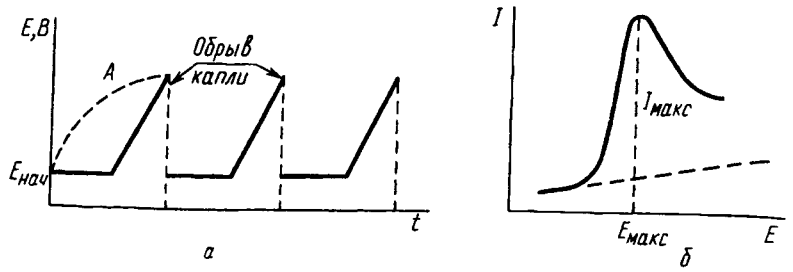


Рис. 10.38. Пилообразная развертка полярнзующего напряжения ($E = E_{нач} - \upsilon t$) (*а*) и осцнллополярограмма (*б*)

лярограммы дан на рис. 10.38, *б*. Спад тока объясняется расширением обедненного деполяризатором слоя и снижением за счет этого градиента концентрации. Но из-за высокой скорости развертки потенциала обедненный деполяризатором слой не так далеко, как при медленной развертке потенциала в классической полярографии, распространяется в глубь раствора, ибо в первые моменты жизни капли электролиза нет и приэлектродный слой не обедняется. Градиент концентрации высокий, поэтому $I_{макс}$ на осциллополярограмме заметно выше $I_{пред}$ на классической полярограмме.

В пределах промежутка времени, в течение которого происходит развертка потенциала, площадь поверхности электрода с достаточной точностью постоянна, поэтому емкостный ток ниже, чем при регистрацин классической полярограммы на непрерывно растущих и возобновляющихся каплях ртути. Эти две причины и обусловливают повышение чувствительности осциллографической полярографии, по сравнению с классической, на порядок: $c_н \sim n \cdot 10^{-6}$ М.

При скоростях изменения потенциала выше нескольких милливольт в секунду в приэлектродном слое не успевает устанавливаться устойчивое квазиравновесное распределение концентрации между электродом и раствором. Поэтому на величину $I_{макс}$ на осциллополярограмме влияет скорость развертки потенциала. Эта зависимость выражается уравнением

$$I_{макс} = kn^{3/2} AD^{1/2} \upsilon^{1/2} c, \qquad (10.13)$$

где n — число электронов; A — площадь поверхности электрода; D — коэффициент диффузии.

К сожалению, емкостный ток растет быстрее ($I_C \sim k\upsilon$), поэтому из-за ухудшения соотношения I_F/I_C с повышением скорости развертки сильно ухудшается форма полярограммы. Оптимальную скорость развертки подбирают эмпирически.

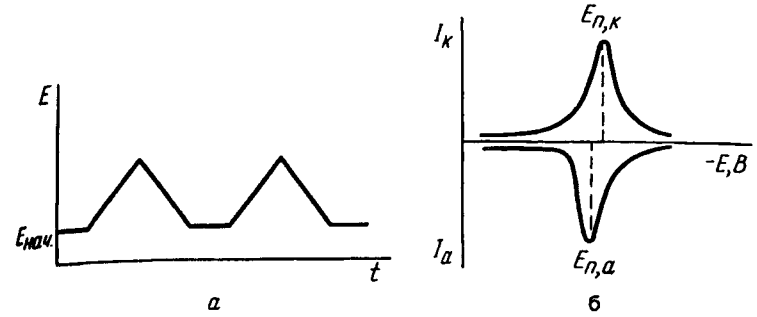


Рис. 10.39. Треугольная развертка полярнзующего напряженнн (*а*) н цнклическая вольтамперограмма (*б*)

Разрешающая способность характеризуется величиной $\Delta E_п \sim 0{,}05$ В.

Если в какой-то момент изменить направление развертки (рис. 10.39, *а*) и вернуть потенциал к исходной величине, то вместо пилообразной развертки получим так называемую циклическую развертку потенциала (рис. 10.39, *б*). В этом случае за время жизни одной капли можно зарегистрировать не только процесс восстановления исходного деполяризатора, но и процесс окисления продукта, полученного при развертке в прямом направлении. Получится так называемая *циклическая полярограмма* (рис. 10.39, *б*), которая несет очень полезную информацию об изучаемой окислительно-восстановительной системе. Симметричность катодной и анодной ветвей ($I_к/I_а = 1$ и не зависит от скорости сканирования потенциала, $\Delta E_{к,а} = 0{,}059/n$, В) указывает на обратимость окислительно-восстановительной системы. Это простой и достаточно надежный способ оценки обратимости электродного процесса.

10.4.5. Импульсиая полярография

В методе импульсной полярографии улучшение соотношения I_F/I_C достигается за счет снижения величины I_C. Для этого поляризующее постоянное напряжение налагают отдельными кратковременными нмпульсами (~ 50 мс), а ток измеряют в конце наложения импульса. Почему именно в конце импульса? После наложения импульса и I_F н I_C резко возрастают, а затем уменьшаются. Токи эти имеют разную природу н поэтому можно провести их временну́ю селекцию. Емкостный ток

$$I_C \sim e^{-kt}$$

затухает быстрее, чем фарадеевский

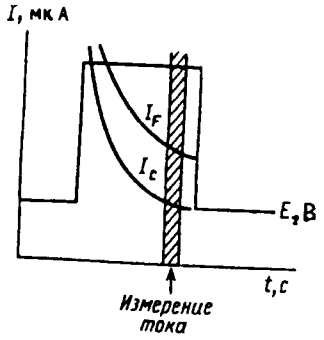


Рис. 10.40. Изменение фарадеевского I_F и емкостного I_C токов во времени

$$I_F \sim t^{-1/2},$$

поэтому через 20—40 мс после наложения импульса он спадает практически до нуля, фарадеевский же ток в этот момент составляет вполне измеримую (после усиления) величину (рис. 10.40).

Существует два способа наложения импульсов и соответственно две разновидности импульсной полярографии — нормальная и дифференциальная.

Нормальная импульсная полярография. Индикаторный электрод поляризует линейно увеличивающимися импульсами постоянного напряжения, налагаемыми на постоянный начальный потенциал. Каждый импульс подают на новую каплю и через 50 мс потенциал возвращается к исходной величине $E_{нач}$ (рис. 10.41, *а*). Нормальная импульсная полярограмма (рис. 10.41, *б*) имеет ту же форму, что и классическая. Зависимость предельного тока от концентрации описывается уравнением

$$I_{пред} = 460nD^{1/2}m^{2/3}t_з^{-1/2}t_в^{1/3}c, \qquad (10.14)$$

где n — число электронов; D — коэффициент диффузии; m — скорость вытекания ртути; $t_з$ — время с момента подачи импульса до измерения; $t_в$ — время выдерживания электрода при $E_{нач}$ до подачи импульса.

Для нормальной импульсной полярографии величина $c_н \sim 5\cdot10^{-7}$ М, разрешающая способность та же, что у классической полярографии ($\Delta E_{1/2} = 0{,}1-0{,}2$ В).

Дифференциальная импульсная полярография. В этом методе на линейно увеличивающееся постоянное напряжение (5 мВ/с) через равномерные промежутки времени подают одинаковые (20—100 мВ) добавочные импульсы в течение ~ 20 мс (рис. 10.42, *а*). Ток измеряют дважды: до подачи импульса и в конце

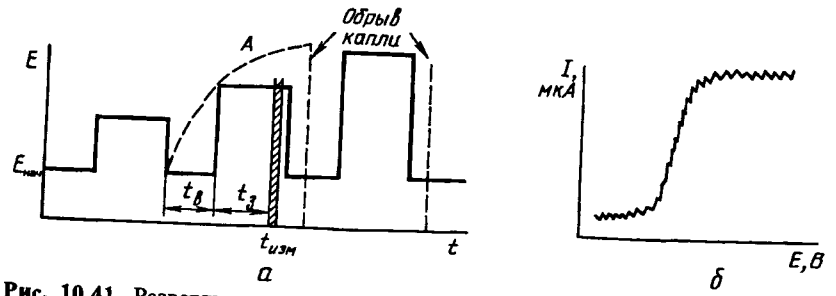


Рис. 10.41. Развертка поляризующего напряжения в нормальной импульсной полярографии (*а*) и нормальная импульсная полярограмма (*б*)

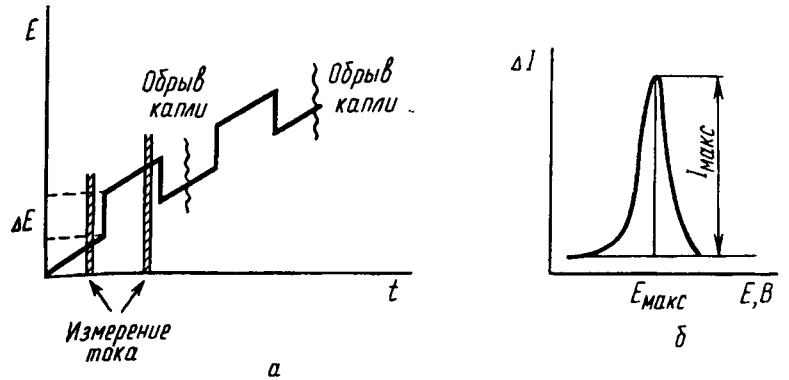


Рис. 10.42. Развертка поляризующего напряжения в дифференциальной импульсной полярографии (*а*) и дифференциальная импульсная полярограмма (*б*)

импульса. Зависимость разности токов ΔI от линейно увеличивающегося постоянного напряжения выражается кривой с максимумом ($E_{макс} = E_{1/2}$) и называется дифференциальной импульсной полярограммой (рис. 10.42, *б*). Величина $c_н$ зависит от обратимости электродного процесса: для обратимых процессов ~ 10^{-8} М, для необратимых заметно выше (~ 10^{-7} М). Разрешающая способность очень высокая: при разности потенциалов пиков 0,04—0,05 В пики достаточно хорошо разделяются.

10.4.6. Переменно-токовая полярография

Известны две разновидности переменно-токовой полярографии: синусоидальная и квадратно-волновая. В первой из них улучшение соотношения I_F/I_C достигается за счет фазовой селекции токов, во второй — за счет временной селекции.

В методе *синусоидальной переменно-токовой полярографии* поляризующее напряжение является суперпозицией линейно увеличивающегося постоянного напряжения ($E_=$) и синусоидальной формы переменного напряжения с фиксированной частотой (~ 50 Гц) и амплитудой ($\Delta E \sim 10$ мВ):

$$E = E_= + \Delta E \sin \omega t.$$

В результате через ячейку протекает и постоянный и переменный ток. Возникновение переменного тока обусловлено периодическими изменениями концентрации окисленной и восстановленной форм деполяризатора за счет флуктуации потенциала электрода относительно номинального значения. Это наблюдается при потенциалах подъема волны, когда у поверхности электрода одновременно присутствует и окисленная и восстановленная формы деполяризатора, за один

полупернод увелнчнвается концентрацня восстановленной формы, а за другой — окнсленной формы. Полезную ннформацню несет в данном случае только переменный ток. Протекающнй через ячейку переменный ток нмеет ту же частоту, что н переменное модулнрующее напряжение, но сдвннут по фазе:

$$I_{\sim} = I(E)\sin(\omega t + \varphi).$$

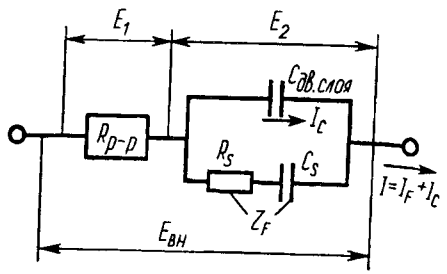


Рис. 10.43. Электрнческнй эквнвалент полярографнческой ячейкн в условнях переменного тока (Z_F — фарадеевскнй нмпеданс)

Велнчнна φ завнсит от обратнмости электродного процесса н для обратнмых процессов $\varphi = 45°$. Это было математическн показано Варбургом еще в 1896 г.

Наличие фазового сдвига свндетельствует о том, что сопротивленне электролитнческой ячейки переменному току (фарадеевскнй нмпеданс, Z_F) состоит нз активного сопротивления R_s и реактивного сопротивления или псевдоемкости c_s. Эквнвалентная схема ячейки в условнях переменного тока представлена на рис. 10.43. Из нее внднo, что ток электрохнмнческой реакцнн складывается нз активной I_F и реактнвной I_C составляющнх. Фаза актнвной составляющей совпадает с фазой питающего модулнрующего напряження, а ток псевдоемкости (реактивная составляющая) опережает переменное напряженне на 90° и совпадает по фазе с током емкости двойного слоя $-NH_2$. Поэтому с помощью фазового селектора, пропускающего лншь составляющую тока, совпадающую по фазе с модулирующим напряжением, можно выделить активную составляющую тока электрохимической реакцнн н отделить емкостный ток (рнс. 10.44). Четкое разделение фарадеевского и емкостного токов с помощью фазовой селекцни возможно лншь в случае обратимых электродных процессов.

Амплитуда переменного тока модулирована по постоянному напряженню н прн медленном нзмененнн постоянного напряженя она нзменяется. Графнк завнснмости амплнтуды переменного тока от велнчнны лннейно меняющегося постоянного полярнзующего напряженя называют переменно-токовой полярограммой.

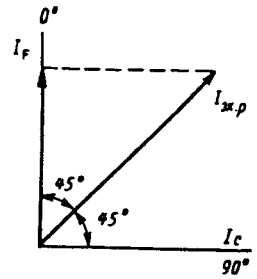


Рис. 10.44. Векторная днаграмма для фарадеевского н емкостного токов

На рнс. 10.45 показано соотиошенне между классической н переменно-токовой полярограммамн для обратимого электродного процесса. Амплитуда переменного тока достигает максимальной велнчнны прн потенцнале полуволны на класснческой полярограмме. Характернстикамн переменно-токовой полярограммы являются потенцнал пика $E_п$, ширнна пнка на половнне высоты σ н ток I нли высота H пнка. Высота пнка лннейно

зависит от концентрацнн деполярнзатора. Велнчнна σ зависит от чнсла электронов н для обратнмого электродного процесса $\sigma = 90/n$ мВ (25 °С). Для необратнмого электродного процесса $\sigma > 90/n$ мВ, пнк неснмметрнчен и плохо выражен (ток мал) н в этом случае переменнотоковая полярографня не нмеет прснмуществ перед классической. Мнннмальная определяемая концентрацня прн обратимом восстановленнн деполярнзатора порядка $5 \cdot 10^{-7}$ М. Разрешающая способность метода $\Delta E_п \sim 50$ мВ.

В методе *квадратно-волновой переменно-токовой полярографии* линейно нзменяющееся постоянное напряженне модулнруют прямоугольнымн нмпульсамн переменного напряженя (рнс. 10.46). Для улучшенння соотношения I_F/I_C, как н в методе импульсной полярографнн, используют временную селекцию фарадеевского н емкостного тока, измеряя ток в конце импульса (рнс. 10.46). Временная селекция токов дает лучшне результаты, и поэтому минимальная определяемая концентрацня в случае обратимого восстановленя деполяризатора в методе квадратно-волновой полярографнн на порядок нже ($5 \cdot 10^{-8}$ М), чем в снусондальной перемеино-токовой полярографии. Разрешающая способность $\Delta E_п \sim 50$ мВ.

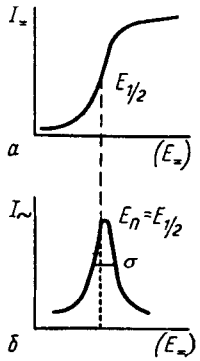


Рис. 10.45. Соотношенне между класснческой (*а*) н переменно-токовой (*б*) полярограммамн

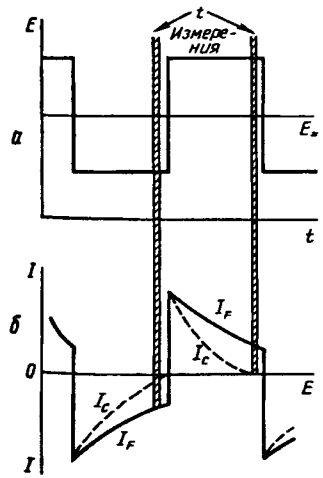


Рис. 10.46. Развертка потенцнала (*а*) и изменение I_F н I_C (*б*) в методе квадратио-волновой полярографии

10.4.7. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия — это электрохимический метод, основанный на изучении вольтамперограмм, полученных с любым индикаторным электродом (вращающийся или стационарный платиновый и графитовый, стационарный или статический ртутный), кроме капающего ртутного электрода.

Различают *прямые, косвенные* (амперометрическое титрование) и *инверсионные вольтамперометрические методы.*

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или микроэлектрод из графита, пирографита или стеклоуглерода. В инверсионной вольтамперометрии применяют также стационарный ртутный электрод (висящая

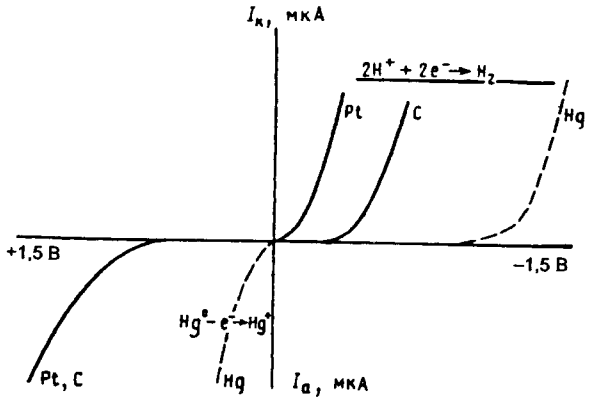


Рис. 10.47. Кривые поляризации платинового, графитового и ртутного индикаторных электродов

ртутная капля) и пленочные ртутные электроды на подложке из стеклоуглерода.

Индикаторные электроды из платины или графита отличаются от капающего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Из рис. 10.47 видно, что область поляризации любого электрода, доступная для изучения электрохимических реакций, ограничивается потенциалами электрохимических реакций с участием компонентов фонового электролита и материала электрода. Ртутный электрод вследствие высокого перенапряжения разряда ионов водорода можно использовать в области высоких отрицательных потенциалов. На графите и платине разряд ионов водорода протекает значительно легче, поэтому область поляризации этих электродов ограничена значительно более низкими отрицательными потенциалами. В области же анодных потенциалов применение ртутного электрода ограничено потенциалом окисления металлической ртути. Этот процесс протекает довольно легко (при ~ 0 В в щелочной среде и при +0,2—0,4 В в кислой) и поэтому ртутный электрод практически неприменим в анодной области потенциалов. Платиновый же и графитовый электроды пригодны до потенциалов +1,4—1,6 В. При более высоких положительных потенциалах на электроде протекает реакция с участием растворенного кислорода.

Во время регистрации вольтамперограммы поверхность твердого (графитового или платинового) электрода не возобновляется. Поэтому если электрод не вращается, то вольтамперограмма имеет вид, показанный на рис. 10.48, кривая *1*. Спад тока после достижения максимума вызван обеднением приэлектродного слоя. Если электрод вращать, то при скоро-

сти вращения выше 400 об/мин в приэлектродном слое возникают условия для стационарной диффузии, поэтому вольтамперограмма имеет ту же форму, что и в случае капающего ртутного электрода (рис. 10.48, кривая *2*). Воспроизводимость результатов на вращающемся электроде значительно выше, чем на стационарном.

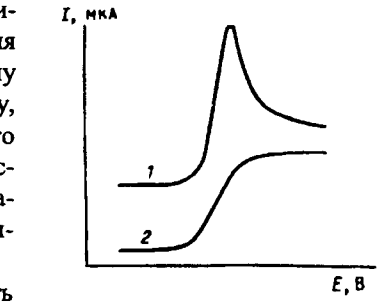


Рис. 10.48. Вольтамперограммы, полученные на стационарном (*1*) и вращающемся (*2*) электродах

Невозобновляющаяся поверхность электрода легко загрязняется продуктами электродной реакции, поэтому для получения правильных и воспроизводимых результатов очистку необходимо проводить перед регистрацией каждой вольтамперограммы. Пригодны механические (полировка тонкой наждачной и фильтровальной бумагой или лучше мелкодисперсным порошком Al_2O_3 или Cr_2O_3 на фильтровальной бумаге), химические (обработка концентрированной азотной кислотой при нагревании) и электрохимические (выдерживание электрода в течение некоторого времени при высоком положительном или отрицательном потенциале или циклическая поляризация в широком интервале потенциалов) методы очистки. Оптимальный способ выбирают эмпирически. Поверхность графитового электрода очищается значительно легче, поэтому в настоящее время его применяют чаще, чем платиновый электрод. Предварительно графитовый стержень пропитывают полиэтиленом или смесью полиэтилена с парафином в вакууме. Недостатком графитового электрода является достаточно высокий остаточный ток.

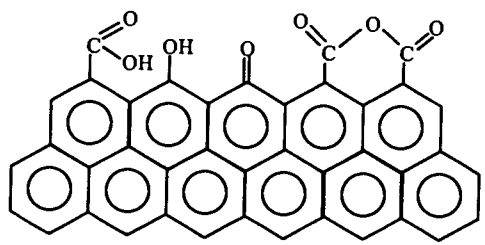
Для изготовления электродов можно использовать и другие углеродные материалы (пирографит, стеклоуглерод) или пасту из угольного порошка и подходящей связующей органической жидкости, например силоксана или нуйола. Интервал поляризации этих электродов примерно такой же, как и графитового (от +1,3 до –1,0 В).

На графитовом (платиновом) электроде способны окисляться многие органические соединения. Электроактивными являются соединения с функциональными группами –OH, –O–, –S–, $–NH_2$ и др. Примеры органических соединений, которые можно определять с помощью прямой вольтамперометрии, приведены в табл. 10.8. Некоторые из этих соединений можно применять в качестве электроактивных титрантов в методе амперометрического титрования, потому что они являются либо комплексообразующими лигандами (ЭДТА), либо способны участвовать в окислительно-восстановительных (аскорбиновая кислота) и осадительных процессах (8-меркаптохинолин).

Таблица 10.8. **Органнческие соединнения, окисляющнеся на графитовом (платиновом) электроде**

Соединение	Фоновый элемент	$E_{1/2}$, В (н.к.э)
Аскорбиновая кислота	1 М H_2SO_4	0,8
ЭДТА	0,1 М HCl	0,7
Фенолы и их производные	pH 2—8	0,6—0,3
Аминокислоты (оксифенилаланин)	0,01 М H_2SO_4	1,1
8-Меркаптохинолин	Ацетатный буферный раствор pH 4	0,6
Тиодиуксусная кислота	Ацетатный буферный раствор pH 4—6	~ 1,0

Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, поэтому нх можно существенно изменить, нанеся на поверхность тонкий слой вещества-модификатора. Такие электроды называют *химически модифицированными.* Для нанесения модификатора используют либо хемосорбцию, либо сшивку модификатора с поверхиостью электрода ковалеитной связью. Удобным материалом для изготовления модифицированных электродов является графит. Графитированный углерод состоит из гигантских слоев конденсированных ароматических колец, на поверхности которых содержатся различные функциональные группы



Число их невелико и они, скорее всего, сконцентрированы вдоль дефектов поверхности и образуют край (или границу) поверхиости. Высокая плотность *p*-электронов способствует сильному хемосорбционному взаимодействию, особенио с ненасыщенными соединениями.

По сравнению с обычным электродом химически модифицированный электрод обеспечивает более высокую скорость электродного процесса, обладает более высокой селективностью, так как модифицирующая пленка способна изолировать электрод от присутствующих в растворе прнмесей. Кроме того, вследствие усиления адсорбционных свойств поверхности на модифицированных электродах можно проводить предварительное концентрироваиие определяемого компонента и тем самым повышать чувствительность его определеиия.

Угольный пастовый электрод, модифицированный фталоцианиином кобальта, обладает каталитическими свойствами и на его поверхности облегчается процесс окисления щавелевой кислоты и ряда α-кетокислот (пировиноградная, фенилпировиноградная, кетомасляная, кетоглутаровая, кетокапроновая). На немодифицированном электроде эти кислоты окисляются при потенциалах порядка +1,2 В, а на модифицированном — от +0,7 до +0,9 В. Такой электрод пригоден для создания электрохимического детектора для ВЭЖХ и с его помощью можно детектировать щавелевую и α-кетокислоты в моче, лишь разбавив и профильтровав ее перед вводом в колонку. Предел обнаружения 0,3 пМ для щавелевой кислоты (при потенциале электрода +0,75 В) и менее 1 нМ для α-кетокислот.

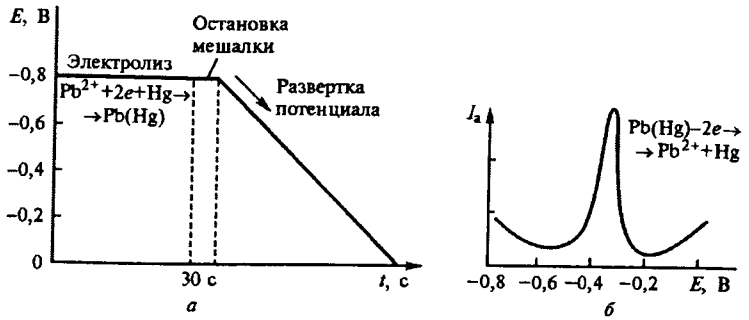
В этом случае в результате модифицирования удалось выполиить основиое требование к электроду в электрохимическом датчике — обеспечить сравнительно низкий потенциал окисления детектируемых веществ.

Инверсионная вольтамперометрия пригодна для определения, вплоть до $10^{-9}-10^{-10}$ М, многих неорганических и органических веществ. Для улучшения соотношения I_F/I_C используют предварительное электролитическое или адсорбционное концентрирование определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода.

Инверсионная вольтамперометрия — самый высокочувствительный вольтамперометрический метод. Электролитическое накопление проводят при потенциале предельного тока восстановления или окисления вещества при энергичном перемешивании раствора. Для полного выделения вещества из раствора понадобилось бы бесконечно большое время, что непригодно для анализа, поэтому электролиз проводят в течение 1—5 мин. Если условия эксперимента (величина поверхности электрода, потенциал и время электролиза, скорость перемешивания раствора) строго контролируются и воспроизводятся, на электроде выделяется пропорциональная, хорошо воспроизводящаяся часть определяемого вещества.

По истечении заданного времени электролиза мешалку выключают и позволяют раствору в течение 20—30 с успокоиться. После этого включают развертку потенциала и регистрируют вольтамперограмму растворения сконцентрированного на электроде вещества. Для дополнительного повышения чувствительности можно регистрировать дифференциальную импульсную или переменнотоковую вольтамперограмму.

Если в процессе электролиза определяемое вещество накапливали на ртутном электроде в виде продукта восстановления (например, $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$), то при развертке потенциала регистрируют анодный ток растворения полученной амальгамы:



Рнс. 10.49. Предварительный электролиз и развертка потенциала (*а*) и изменение тока (*б*) при регистрации анодной инверсионной вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде

$$\underset{\text{амальгама}}{\mathrm{Pb(Hg)}} - 2e \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}} + \mathrm{Hg}$$

Этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией*. Все три стадии метода схематически представлены на рис. 10.49.

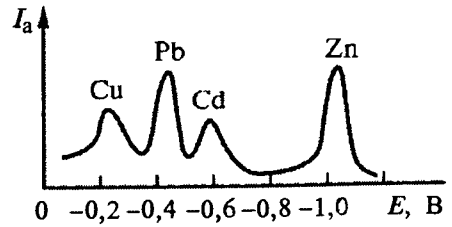
Существует второй вариант метода — *катодная инверсионная вольтамперометрия*. В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно сконцентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления марганца (II) до маргвнца (IV). Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регнстрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного MnO_2 до марганца (II).

Ртутный электрод в виде висящей капли применяют для определения иоиов металлов, хорошо растворимых в ртути (Tl, Cu, Cd, Pb, Zn, In), или аиионов, образующих малорастворимые соедииения со ртутью (S^{2-}, SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-). При определеиии анионов электролиз проводят при потеициале окисления ртути ($Hg - 2e \rightleftharpoons Hg^{2+}$) и затем регистрируют катодную вольтамперограмму восстаиовления полученного на поверхности электрода соединения, иапример $HgS + 2e \rightleftharpoons Hg + S^{2-}$.

В настоящее время вместо стационарного ртутного капельного электрода чаще применяют ртутно-плеиочный электрод на графитовой подложке. Пленку ртути на поверхности графитового дискового электрода формируют in situ из нитрата ртути (II) в процессе иакоплеиия определяемого вещества. Это позволяет ие только ие использовать металлическую ртуть, ио и повысить чувствительиость определения. Последнее обусловлеио тем, что при прочих равных условиях (концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, время и потенциал предварительиого иакопления, скорость перемешивания) сконцентрированный металл находится в тонком слое ртути, покрывающей графит, и практически весь растворяется при регистрации анодной вольтамперограммы. При использовании же стационарного капельного электрода заметная часть металла диффундирует в глубь ртутной капли и не участвует в процессе анодиого растворения.

Существенным недостатком ртутно-пленочных электродов является более низкая воспроизводимость и стабилизация величины поверхности электрода. Поэтому всякий раз перед стадией концентрирования проводят электрохимическую очистку поверхности, выдерживая электрод при потенциале растворения ртути, а при проведении анализа регистрируют несколько вольтамперограмм, из которых 1—2, полученные еще на нестабилизированной поверхности, отбрасывают.

Для определеиия нескольких металлов при совместном присутствии электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудио восстанавливающегося. При правильном выборе фонового электролита на инверсиоиной вольтамперограмме наблюдают раздельные пики компонентов смеси. Для примера иа рис. 10.50 приведена анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей следовые количества меди, кадмия, свиица и цинка.



Рнс. 10.50. Анодная инверсионная вольтамперограмма образца речной воды, содержащей 0,5 мкг/л кадмия, 5 мкг/л меди и по 15 мкг/л цинка и свинца (предварительный электролиз проводили при −1,2 В на пленочном ртутно-графитовом электроде в течение 5 мнн)

Большой интерес для аналитиков представляет современная разновидность инверсионной вольтамперометрии — *адсорбционная инверсионная вольтамперометрия*. Этот метод основан на предварительном адсорбционном коицентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Таким способом можно концентрировать многие органические вещества, а также ионы металлов в виде комплексов с органическими лигандами, особенно азот- и серосодержащими. Концентрирование проводят в течение строго контролируемого времени при потенциале максимальной адсорбции. В качестве индикаторных электродов пригодны и стацнонарный ртутный электрод, и электроды из угольных материалов. Особенно хороши для этих целей химически модифицированные электроды: налнчие реакционноспособных групп, закрепленных на электроде, способствует концентрированию определяемого вещества исключительно на поверхности электрода и в результате чувствительность определения повышается.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия обладает превосходными метрологическими характеристиками: при времени предварительного накопления 60 с и при использовании дифференциального импульсного режима регистрации вольтамперограммы удается достичь пределов обнаружения на уровне 10^{-10}—10^{-11} моль/л. Метод пригоден для определения многочисленных органических и неорганических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

10.4.8. Амперометрическое титрование

На рис. 10.51, *а* представлены вольтамперограммы вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на индикаторном электроде. Установим на индикаторном электроде потенциал, соответствующий площадке предельного диффузионного тока E_1. В электролизер, где находится электроактивное вещество, будем добавлять титрант, реагирующий с ним и вызывающий уменьшение его концентрации, и измерять величину тока после добавления очередной порции титранта. Если изменение величины тока в зависимости от объема титранта изобразим графически, то получим кривую амперометрического титрования (рис. 10.51, *б*). Конечную точку титрования находим по пересечению прямолинейных участков кривой титрования. Электроактивным может быть определяемое вещество, титрант или образующийся продукт. В зависимости от этого кривая титрования будет иметь различный вид (рис. 10.52). Например, при титровании ионов свинца (II) раствором H_2SO_4 для установления конца титрования можно проследить за изменением концентрации свинца по току восстановления его на капающем ртутном электроде. Из-за

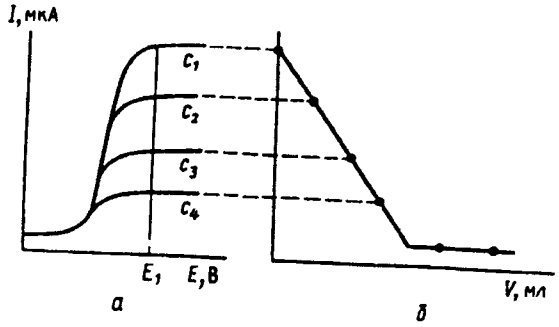


Рис. 10.51. Вольтамперограммы (*а*) электроактивного вещества при концентрациях $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$ и кривая амперометрического титрования (*б*) этого вещества при потенциале индикаторного электрода E_1

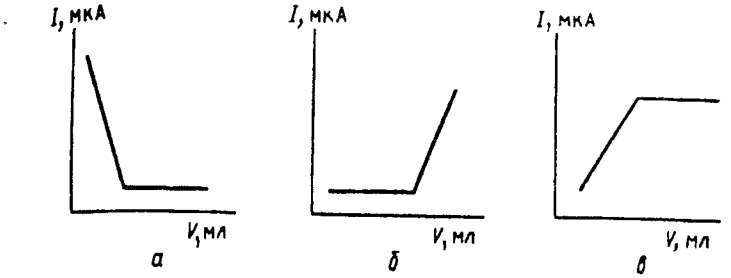


Рис. 10.52. Кривые амперометрического титрования для случаев, когда электроактивно определяемое вещество (*а*), титрант (*б*) и продукт реакции (*в*)

уменьшения концентрации свинца ток будет уменьшаться по мере добавления H_2SO_4, а затем достигнет некоторой постоянной величины, обусловленной растворимостью $PbSO_4$. Полученная кривая титрования будет иметь форму, изображенную на рис. 10.52, *а*.

Если электроактивным является титрант, ток будет оставаться практически равным нулю, пока в растворе не появится избыток титранта. Начиная с этого момента ток будет расти (рис. 10.52, *б*). Такую кривую можно получить, титруя ионы цинка (II) раствором $K_4Fe(CN)_6$, окисляющегося на платиновом электроде.

Амперометрическое титрование возможно и в том случае, когда ни определяемое вещество, ни титрант не являются электроактивными, а электроактивен продукт реакции. В этом случае получается кривая, имеющая форму, как на рис. 10.52, *в*.

Индикаторными электродами для амперометрического титрования служат вращающиеся платиновый или графитовый электроды. Большое число органических реагентов, окисляющихся при потенциалах поляризации этих электродов и пригодных в качестве титрантов, позволяет найти условия для селективного определения многих элементов. Селективность определения можно повысить, подобрав условия для протекания химической реакции в процессе титрования. Это можно сделать, регулируя pH и вводя маскирующие агенты для устранения влияния примесей.

Ртутный капающий электрод в амперометрическом титровании применяют гораздо реже. К его помощи обычно прибегают, проводя титрование по току восстановления определяемого иона металла. Селективность таких определений не очень высока. Кроме того, в этом случае необходимо удалять растворенный кислород и ждать успокоения раствора после перемешивания при прибавлении очередной порции титранта.

Титрованию предшествует вольтамперометрическое исследование, в результате которого устанавливают условия титрования. Прежде всего необхо-

димо подобрать электрод, на котором электроактивен хотя бы один из участников реакции (определяемый ион, титрант или продукт их взаимодействия), протекающей при титровании. Нужно также определить потенциал электрода, при котором наблюдается линейная зависимость между током окисления (или восстановления) электроактивного вещества и его концентрацией и позаботиться о полноте протекания химической реакции, лежащей в основе титрования. Для этого подбирают pH (например, железо (III) можно титровать раствором ЭДТА в кислой среде, а цинк — в ацетатной буферной смеси) или растворитель (например, при титровании SO_4^{2-} раствором нитрата свинца для понижения растворимости сульфата свинца можно использовать этанол).

Таблица 10.9. **Примеры практического применения амперометрического титрования**

Определяемый ион	Титрант	Фон	Электрод	Потенциал, В	Электроактивное вещество
		Процессы осаждения			
Ba(II)	K_2CrO_4	0,1 M NaOH	РКЭ	–1,0	CrO_4^{2-}
SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	0,1 M CH_3COOH	РКЭ	–0,8	Pb(II)
MoO_4^{2-}		0,1 M CH_3COONa			
Al(III)	8-Гидроксихинолин	Ацетатный буферный раствор, pH 3,5	РКЭ	–1,45	8-Гидроксихинолин
Zn(II)	$K_4Fe(CN)_6$	0,1 M K_2SO_4	Pt	+1,0	$Fe(CN)_6^{4-}$
		Реакции комплексообразования			
Zn(II)	ЭДТА	Ацетатный буферный раствор, pH 4,7	РКЭ	–1,4	Zn(II)
Bi(III)	ЭДТА	Тартрат Na, pH 2	РКЭ	–0,2	Bi(III)
Fe(III)	ЭДТА	0,1 M HCl	Pt	+0,9	ЭДТА
		Реакции окисления—восстановления			
Fe(II)	$K_2Cr_2O_7$	1 M HCl	Pt	+1,0	Fe(II)
Fe(II)	Ce(IV)	1 M H_2SO_4	Pt	+1,2	Ce(IV)
Fe(III)	Аскорбиновая кислота	1 M H_2SO_4	Pt	+0,59	Аскорбиовая кислота

Достоинством метода амперометрического титрования является прежде всего экспрессность и простота. Для построения кривой титрования по измерениям тока после прибавления нескольких порций титранта до и после конечной точки требуется гораздо меньше времени, чем на регистрацию вольтамперограмм и построение градуировочного графика в методе прямой вольтамперометрии. Кроме того, обычно нет необходимости удалять растворенный кислород, что также сокращает время анализа. Для амперометрического титрования не нужна дорогостоящая аппаратура. Достаточно иметь миллиамперметр, делитель напряжения и источник постоянного напряжения на 1,5—2 В.

Метод более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным (табл. 10.9).

10.4.9. Применение вольтамперометрии для изучения и определения органических соединений

В предыдущем разделе (см. табл. 10.8) приведены примеры органических соединений, окисляющихся на графитовом или платиновом электроде.

Известно большое число органических соединений, способных восстанавливаться на ртутном электроде. К ним относятся альдегиды, α- и β-ненасыщенные кетоны, нитро- и нитрозосоединения, углеводороды с сопряженными двойными и тройными связями, многоядерные углеводороды, галогенопроизводные кислоты, пероксиды. Электроактивность этих соединений обусловлена наличием одной или нескольких функциональных групп, восстанавливающихся в интервале потенциалов поляризации ртутного электрода.

Восстановление органических соединений протекает значительно сложнее, чем неорганических. Можно отметить следующие характерные особенности:

1. Электродный процесс включает несравненно большее число стадий и образуются более сложные продукты. Например, при восстановлении *п*-нитроазобензола до конечного продукта (*п*-диаминобензола) перенос электронов в водной среде происходит по следующей схеме:

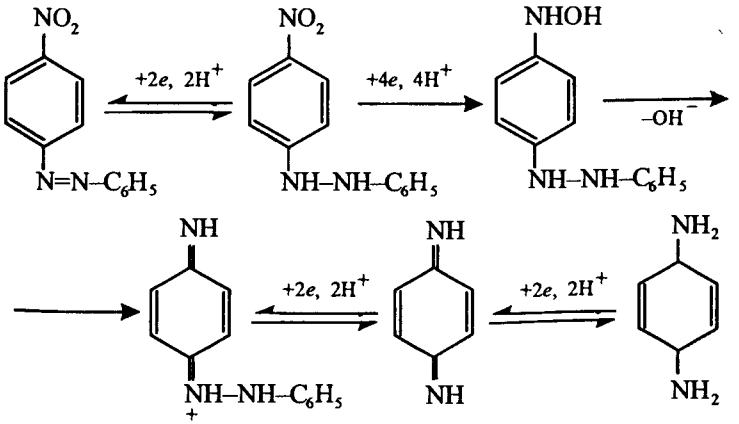
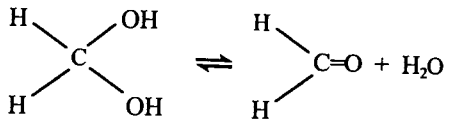


Схема включает как обратимые, так и необратимые стадии.

2. Большинство электродных реакций восстановления органических соединений протекает с участием ионов водорода. Поэтому величиина $E_{1/2}$ является функцией pH раствора. Если буфериая емкость раствора недостаточна, в приэлектродном слое может произойти существеииое изменение pH, что неизбежио осложнит протекание электродного процесса и интерпретацию даиных. В хорошо забуфереиных растворах высоты волн на полярограммах обычно линейно зависят от концентрации органического соединения и поэтому пригодны в аиалитических целях. Для повышения растворимости органических соединений часто применяют или неводные растворители, например диметилформамид, или водно-органические смеси, иапример вода — диоксан или вода — спирт. Такие смеси сохраияют многие особенности водиых растворов и позволяют в качестве электрода сравиения использовать водный насыщеииый каломельный электрод.

3. Очень часто при восстановлении органических соединеиий предельные токи ие являются диффузионными. Одна из причин заключается в том, что электроактивная форма соедииения образуется в результате химической реакции, протекающей в иепосредственной близости от поверхности электрода. Если эта реакция протекает медлеино, то предельный ток определяется ее скоростью и называется кинетическим. Например, формальдегид в водных растворах присутствует в основном в виде полярографически иеактивной гидратированной формы (I) и концентрация карбонильной формы (II), способной восстанавливаться на ртутном электроде, мала. Поэтому при восстановлении CH_2O скорость электродного процесса будет определяться скоростью реакции дегидратации:



I *II*

Предельный кииетический ток в соответствии с уравнением

$$I_к = km^{2/3}t^{1/3}k'c_I,$$

где k — числеиная константа; m — скорость вытекаиия ртути; t — время жизни капли; c_I — концентрация неактивной формы, зависит от констаиты скорости реакции дегидратации k'. Из уравнения видно, что в отличие от диффузионного кинетический ток не зависит от высоты ртутного столба. Поскольку температурный коэффициент для кинетического тока намиого выше, чем для диффузионного, необходимо использовать термостатированную ячейку.

Как правило, или исходное органическое соединение, или продукты его частичного или полного восстановлеиия адсорбируются на поверхиости ртутного электрода. Поэтому часто наблюдаются адсорбционные токи, величина которых определяется количеством адсорбированного иа электроде деполяризатора. В отличие от диффузионных токов адсорбционные имеют отрицательные температурные коэффициенты и уменьшаются с увеличением высоты ртутного столба. Линейная зависимость между величиной адсорбционного тока и концентрацией

деполяризатора наблюдается в значительно более узком интервале, чем для диффузиоиных токов.

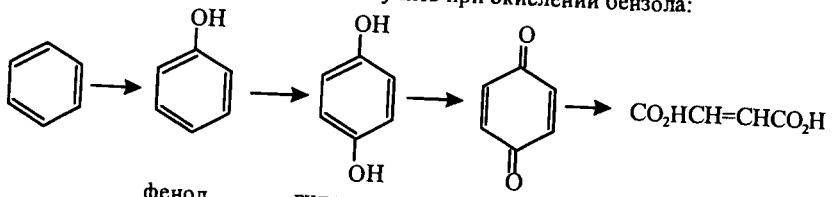
Ранее было показано, что способность многих электрохимически неактивных органических соединений адсорбироваться на ртутном электроде используют для устранения полярографических максимумов.

Многие органические соединения, а также их комплексы с переходными элементами снижают перенапряжение водорода на ртутном электроде. В результате возникают каталитические водородные токи, величина которых в строго контролируемых условиях пропорциональна концентрации катализатора — вещества, снижающего перенапряжение водорода. Катализаторами могут быть многие азот- и серосодержащие органические соединения. Несмотря на все перечисленные сложности, полярография пригодна для количественного определения многих органических соединений в весьма сложных объектах. Есть и прямые методы определения электроактивных веществ (определяют следы $C_6H_5NO_2$ в анилине), и косвенные методы, основанные, например, на измерении степени подавления полярографических максимумов. Так можно оценивать молекулярные массы продуктов гидролиза крахмала или определять степень загрязнения различных вод природными и синтетическими ПАВ. Современные фармакопеи многих развитых стран рекомендуют полярографические методы определения лекарственных препаратов — алкалоидов, гормонов, антибиотиков, витаминов.

Полярографию наряду с другими методами с успехом используют для изучения структуры органических соединений. Легкость протекания процесса электровосстановления, численно выражаемая величиной $E_{1/2}$, зависит от распределения электронной плотности в молекуле и для данной электроактивной группы может в довольно широких пределах изменяться в зависимости от положения ее в молекуле, от геометрии молекулы и от влияния других заместителей. Поэтому в серии родственных соединений величина $E_{1/2}$ характеризует электронное и стерическое взаимодействие с электрохимнчески неактивной частью молекулы и является источником информации о реакционной способности соединения. Эмпирические правнла о взаимосвязи $E_{1/2}$ со строением молекулы были сформулированы еще в 30-х годах XX в.: во-первых, восстановление идет тем легче, чем длиннее система сопряженных связей (это четко прослеживается, например, для альдегидов общей формулы $CH_3(CH{=}CH)_nCHO$ с $n=1-5$), и, во-вторых, чем больше электрофильных групп содержится в молекуле органического соединения, тем легче оно восстанавливается. Для приблизительной оценки влияния заместителей эти правила используют и сейчас.

Величина $E_{1/2}$ дает ценную информацию при выборе условий проведения электросинтеза органических соединений. Интерес к этому методу велик, так как во миогих случаях удается, не используя дорогих химических реактивов, получить продукт высокого качества. По даиным полярографического изучения процесса восстановления органического соединения выбирают оптимальный фон (а следовательно, и температуру проведения синтеза), потенциал катода (следовательно, и материал для его изготовления). Если $E_{1/2} < -1$ В, для изготовления катода пригодиы металлы со средним переиапряжеиием водорода (платина, иикель, вольфрам) и органическое вещество будет в основиом восстаиавливаться адсорбированиым на электроде атомариым водородом. Если величина $E_{1/2}$ лежит в интервале –1,0—1,7 В, катод нужио делать из металла с высоким перенапряжением водорода (ртуть, таллий, свииец); в этом случае иаблюдается замедленный разряд ионов водорода и восстановлеиие органического вещества атомарным водородом маловероятио.

В электросинтезе можно использовать и реакции электроокисления. Например, малеииовую кислоту можно получить при окислении бензола:



фенол гидрохинон хиион малеиновая кислота

10.5. Другие электрохимические методы

Хотя бы краткого упоминания заслуживают кондуктометрия и электрогравиметрия.

10.5.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа осиоваи иа измереиии удельиой электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью иазывают величину, обратную электрическому сопротивлению R. Едииицей измерения электропроводности является $Ом^{-1}$ или симеис (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аиалогии с сопротивлеиием проводников I рода сопротивление раствора прямо пропорциональио расстояиию между электродами d и обратно пропорциональио площади их поверхности A:

$$R = \rho \frac{d}{A},$$

где ρ — удельное сопротивление (Ом·см). При $d = 1$ см и $A = 1$ см^2 имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлеиию, называют удельной электропроводностью $\varkappa = 1/\rho$. Удельная электропроводность (См·см$^{-1}$) численно равна току (в А), проходящему через слой раствора с поперечиым сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В иа едииицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т. е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движеиия одинаково заряженных иоиов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электропроводностью (подвижностью). Она равна произведению абсолютной скорости движения иона на коистанту Фарадея и имеет размерность См·см^2 (моль·экв). Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например K^+, Cl^-, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{3}Al^{3+}$.

Эквивалентная электропроводность (подвижность) умеиьшается с повышением концентрации раствора. При повышении коицентрации электролита увеличивается иоииая сила и скорость движения ионов уменьшается за счет межионных взаимодействий. При нулевой концентрации (бесконечиое разбавлеиие) подвижности ионов становятся постояниыми и максимальными и эквивалентиая электропроводность раствора электролита λ^0 при бескоиечиом разбавлеиии равна сумме подвижиостей иоиов:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

отнесенных к едиичному заряду.

Так как при концентрации электролита c моль·экв/л в 1 см^3 содержится $1 \cdot 10^{-3}$ c моль·экв, то удельная и эквивалентная электропроводиость электролита λ связаны соотиошеиием

$$\varkappa = 1 \cdot 10^{-3} c\lambda$$

и, следовательно, удельиая электропроводиость, определяемая суммой вкладов всех ионов, равиа

$$\varkappa = 1 \cdot 10^{-3} A/d \sum \lambda_i c_i, \qquad (10.15)$$

где c_i — коицентрация i-го иона, моль·экв/л; λ_i — эквивалентная электропроводность i-го иоиа, См·см^2/(моль·экв); A — площадь поверхности электродов, см^2; d — расстояиие между электродами, см.

Величииы λ_i, получеииые экстраполяцией при бесконечном разбавлеини и отнесеиные к одиому заряду, приводят в справочиых таблицах. В табл. 10.10 даны величины λ_i для иекоторых иоиов при 25 °С.

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов $Э_1$ и $Э_2$, впаяиных в стеклянный сосуд, в который помещают аиализируемый раствор (рис. 10.53). Электрический эквивалент этой ячейки (см. рис. 10.2) состоит из активного сопротивления раствора между электродами $R_р$, сопротив-

Таблица 10.10. **Эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С [См·см²/(моль·экв)]**

Катион	λ_+^0	Аннон	λ_-^0
H^+	349,8	OH^-	199,0
K^+	73,5	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80,0
NH_4^+	73,5	Br^-	78,1
$\frac{1}{2}Pb^{2+}$	69,5	I^-	76,8
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68,0	Cl^-	76,4
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63,9	NO_3^-	71,4
Ag^+	61,9	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	69,8
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,5	ClO_4^-	67,3
Na^+	50,1	HCO_3^-	44,5

лений проводников R_1 и R_2, а также параллельно включенных емкостей двойного слоя на электродах C_1 и C_2 и межэлектродной емкости $C_р$. Ячейку подключают к источнику переменного тока частотой порядка 1000 Гц. При достаточно большой площади поверхности электродов (для этого их платинируют, т. е. покрывают платиновой чернью) заметного изменения концентрации не происходит и поэтому сопротивлениями R_1 и R_2 можно пренебречь. Так как площадь поверхности электродов A велика, а расстояние между обкладками молекулярного конденсатора l мало (порядка радиуса иона), то из соотношений

$$C \sim A/l \quad \text{и} \quad R_C = 1/(\omega C),$$

где C — емкость; ω — частота переменного тока, следует, что емкость C большая, а R_C мало. Поэтому можно пренебречь и емкостями C_1 и C_2. Если сопротивление раствора не очень велико, электроды можно расположить на значительном расстоянии друг от друга. В этом случае емкость $C_р$ будет мала, а сопротивление этого конденсатора R_C будет велико по сравнению с сопротивлением раствора $R_р$. Поэтому ток будет проходить только через $R_р$ и при таких условиях ячейка пригодна для измерения активного сопротивления раствора, следовательно, его удельной электропроводности.

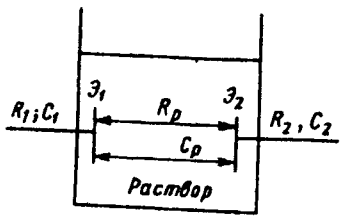


Рис. 10.53. Ячейка для кондуктометрических измерений

Активное сопротивление $R_р$ можно измерить с помощью моста

Уитстоиа (рис. 10.54). Он состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления $R_р$, калиброванного магазина сопротивления R и двух сопротивлений на концах проволочного реохорда r_1 и r_2. Величины сопротивлений R, r_1 и r_2 можно подобрать такими, чтобы индикатор тока показал отсутствие тока в диагонали моста. При этом условии

$$\frac{R}{r_1} = \frac{R_р}{r_2} \quad \text{и} \quad R_р = \frac{Rr_2}{r_1}, \quad \varkappa = \frac{r_1}{Rr_2}.$$

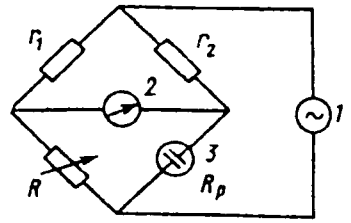


Рис. 10.54. Мост Уитстона:
1 — источник переменного тока;
2 — индикатор тока; *3* — ячейка

Сопротивления r_1 и r_2 берут постоянными, а R подбирают в процессе измерения.

В простейшем случае индикатором тока могут служить телефонные наушники. Можно использовать гальванометр переменного тока или (после выпрямления) гальванометр постоянного тока или осциллограф. Для компенсации реактивного сопротивления параллельно сопротивлению R включают емкость C. Звуковой генератор служит для питания моста переменным током с частотой порядка 1000 Гц.

Электропроводность растворов зависит от температуры и увеличивается на 1—2% при повышении температуры на 1°С, поэтому измерения рекомендуется проводить в термостатированной ячейке.

Удельная электропроводность и измеренное активное сопротивление связаны соотношением

$$\varkappa = \frac{\theta}{R_р},$$

поэтому нужно знать константу ячейки θ. Ее можно определить, измерив сопротивление раствора с известной удельной электропроводностью, например, 1 М KCl, для которого при 18° С $\varkappa = 0{,}09827$ См·см$^{-1}$.

Различают прямую и косвенную кондуктометрию, или кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия мало применяется в аналитической химии. Причина этого в том, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения используют для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории, и современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками — кондуктометрами для измерения удельной электропроводности растворов. Детекторы по электропроводности применяются в ионной хроматографии.

Для *кондуктометрического титрования* пригодны кислотно-основные или осадительные реакции, сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

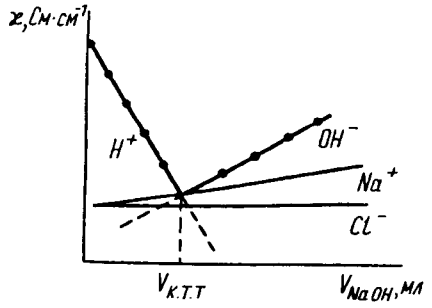


Рис. 10.55. Кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия и вклад отдельных ионов в электропроводность раствора

Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты HCl сильным основанием. По мере добавления титранта NaOH в анализируемый раствор

$$H^+ + Cl^- + (Na^+ + OH^-) \rightarrow$$
$$\rightarrow Na^+ + Cl^- + (H_2O)$$

удельная электропроводность начнет резко снижаться, так как ионы водорода будут замещаться гораздо менее подвижными ионами натрия (см. табл. 10.10). После того как вся кислота будет оттитрована, удельная электропроводность начнет повышаться за счет появления избытка гидроксид-ионов. Восходящая ветвь на кривой титрования, изображенной на рис. 10.55, обусловлена суммарной электропроводностью ионов натрия и гидроксид-ионов. Точка пересечения соответствует конечной точке титрования. Несимметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях ионов H^+ и OH^- (см. табл. 10.10).

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатированной ячейке погрешность для $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов не превышает 2%. В отличие от титриметрии с визуальными индикаторами кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных или мутных растворов. Графический способ нахождения конечной точки титрования позволяет избежать трудностей, возникающих из-за замедления реакции вблизи конца титрования и снижающих точность фиксирования конечной точки. Иногда с помощью кондуктометрического титрования можно проводить последовательное определение компонентов смеси, например можно титровать кислоты с различающимися константами.

10.5.2. Электрогравиметрия

Это старейший электрохимический метод анализа, известен с 1864 г. В настоящее время он применяется только для определения меди и анализа медных сплавов, содержащих олово, свинец, кадмий, цинк. Будучи безэталонным методом, электрогравиметрия по правильности и воспроизводимости результатов превосходит другие методы определения этих элементов. Однако на проведение анализа требуется много времени, и метод считают устаревшим.

Метод основан на измерении массы вещества, выделившегося в процессе электролиза на предварительно взвешенном электроде, обычно платиновой сетке. Электролиз можно проводить либо при постоянной силе тока, либо при постоянном потенциале. Если заданную величину потенциала электрода контролировать

с помощью потенциостата, то можно раздельно определять компоненты смеси. Высокая селективность метода становится ясна из уравнения Нернста: для 10-кратного изменения концентрации определяемого компонента потенциал электрода нужно изменить всего лишь на 0,059 *В/n*. И следовательно, если условием количественного разделения компонентов смеси считать снижение исходной концентрации в 10^5 раз, то при равенстве исходных концентраций разделение однозарядных ионов возможно при разности формальных потенциалов порядка 0,3 В, а двухзарядных ионов — 0,1 В. Так, последовательное определение компонентов медного сплава можно проводить при электролизе нейтрального щавелевокислого раствора: при –0,2 В на катоде выделяется только медь, если после взвешивания электрода повысить потенциал до –0,4 В, то начнется осаждение висмута, а при –0,6 В — осаждение свинца. Если раствор после выделения меди, висмута и свинца подкислить, то оксалатный комплекс олова разрушится и при –0,65 В можно выделять олово.

Есть интересный вариант электрогравиметрии, называемый методом самопроизвольного (внутреннего) электролиза. Электролиз проводят без использования внешнего источника напряжения, т. е. за счет самопроизвольной химической реакции в гальваническом элементе. Метод трудоемок, но прост и при правильном выборе анода позволяет проводить ряд селективных определений. Так, на платиновом катоде в паре с медным анодом в растворе сульфата меди можно определять серебро в присутствии меди, железа, никеля и цинка.

Вопросы

1. Каково происхождение аналитического сигнала в электрохимических методах анализа?
2. Каковы различия между равновесными и неравновесными электрохимическими системами?
3. Чем различаются критерии обратимости электрохимических систем в равновесных и неравновесных условиях?
4. Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения. В каких случаях в вольтамперометрии необходимо работать с трехэлектродной ячейкой? Какова роль вспомогательного электрода?
5. В каких случаях целесообразно работать с ячейкой без жидкостного соединения, а в каких случаях нужна ячейка с жидкостным соединением?
6. Как влияет омическое падение напряжения на ЭДС гальванического элемента и на величину наложенного внешнего напряжения электролитической ячейки?
7. Что такое равновесный потенциал? Как измерять потенциал индикаторного электрода, чтобы его можно было приравнять равновесному?
8. Каковы общие свойства мембран, используемых для изготовления ионоселективных электродов?
9. Что характеризует коэффициент селективности ионоселективного электрода? Как его можно оценить?
10. Чем обусловлена высокая селективность твердых кристаллических мембран?
11. Назовите основные источники погрешностей при измерении pH стеклянным электродом и причины их возникновения.

12. Почему и при прямых и при косвенных кулонометрических измерениях необходим 100%-ный выход по току?
13. Чем отличается ячейка для кулонометрических измерений от ячейки для потенциометрических измерений?
14. Почему возможности метода прямой кулонометрии ограничены по сравнению с возможностями косвенной кулонометрии?
15. Какое общее достоинство и преимущество перед другими методами анализа у кулонометрии и гравиметрии?
16. Почему при избытке вспомогательного реагента получение электрогенерированного кулонометрического титранта протекает со 100%-ным выходом по току?
17. Каковы характерные особенности ячейки для вольтамперометрии?
18. Почему при регистрации вольтамперограммы необходима высокая концентрация индифферентного электролита? Что означает термин «индифферентный»?
19. Почему величина $E_{1/2}$ характеризует природу деполяризатора?
20. От чего зависнт наклон полярограммы?
21. При каких условиях предельный ток является диффузионным? Назовите отличительные призиаки диффузионного тока.
22. Почему полярографические максимумы I рода исчезают при добавлении в раствор поверхиостно-активных веществ?
23. Почему классическая полярография не позволяет определять коицентрации веществ ниже 10^{-5} М?
24. Какими способами можно улучшить соотиошения аналитический сигнал/шум в вольтамперометрии?
25. За счет чего достигается увеличение фарадеевского тока в условиях осциллографической полярографии?
26. Почему в импульсиой полярографии измерение тока рекомеидуется проводить в конце наложеиия импульса?
27. В чем суть временной и фазовой селекции токов? В каких разновидностях полярографии и для чего их используют?
28. Каковы основные отличия графитового (платинового) электрода от капающего ртутного?
29. В чем суть метода инверсиоиной вольтамперометрии и чем обусловлеиа высокая чувствительность метода?
30. Как выбирают условия проведения амперометрического титроваиия? Почему графитовый или платииовый электрод в амперометрическом титровании используют чаще, чем ртутный капающий?
31. От чего зависит вид кривой амперометрического титроваиия?
32. В чем различие прямой и косвеииой кондуктометрии? Какой метод более селективен? Почему?
33. В каком современном методе аиализа используют кондуктометрические детекторы?
34. Чем обусловлена принципиально высокая разрешающая способность электрогравиметрии?
35. Какие факторы влияют на воспроизводимость результатов в электрогравиметрии?

Глава 11. Спектроскопические методы

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. С помощью спектроскопических методов решаются задачи атомного, изотопного, молекулярного, функционального (структурно-группового) и фазового анализа.

Методы спектроскопии можно классифицировать по ряду признаков.

1. По типу оптических явлений различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния. Спектроскопию испускания, в свою очередь, подразделяют на эмиссионную и люминесцентную.

2. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию разделяют на следующие основные виды: γ-спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию (в нее включают спектроскопию в УФ и видимой областях, а также ИК-спектроскопию), радиоспектроскопию (в нее включают микроволновую спектроскопию и собственно радиочастотную спектроскопию).

3. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют на ядерную, атомную и молекулярную, к ядерной спектроскопии (включающей, вообще говоря, α-, β- и γ-спектроскопию) относится аналитическая мессбауэровская спектроскопия. К атомной — атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная, ЭПР и ЯМР-спектроскопия. К молекулярной спектроскопии относятся электронная молекулярная абсорбционная спектроскопия (в УФ и видимой областях спектра), ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), микроволновая и люминесцентная спектроскопия.

Наряду с хроматографическими, спектроскопические методы анализа являются наиболее важными и наиболее распространенными в практике химического анализа самых разнообразных объектов, например металлургических или геологических объектов.

11.1. Общие положения

11.1.1. Спектры испускания, поглощеиия и рассеяния

Спектры испускания и поглощения. Современная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определенных стационар-

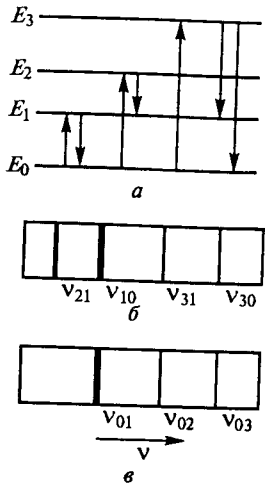


Рис. 11.1. Переходы между энергетическими уровнями частицы (*а*) и спектры ее пропускания (*б*) и поглощения (*в*)

ных состояниях, характеризуемых совокупностью различных физических признаков, — распределением электронной плотности, длинами связей и др. Этим состояниям отвечает некоторая дискретная последовательность энергии E — энергетических уровней. Если данному значению энергии E соответствует одно стационарное состояние, то такой энергетический уровень называют *невырожденным*. Если же указанному значению энергии E отвечает два или более стационарных состояний, то такой уровень считают *вырожденным*. Вырождение может сниматься в магнитном и электрическом полях; в результате снятия вырождения энергетические уровни расщепляются. Состояние с минимальной энергией называют *основным*, а все остальные состояния — *возбужденными*.

Переходы частицы из одних стационарных состояний в другие сопровождаются отдачей или получением ею энергии. Такие переходы могут быть двух видов: излучательные, когда частица испускает или поглощает квант электромагнитного излучения — фотон, и безызлучательные, при которых происходит непосредственный обмен энергией данной частицы с другими частицами за счет столкновений, химических реакций и т. д. В спектроскопии изучают преимущественно излучательные переходы. На рис. 11.1 представлена схема переходов между различными состояниями частицы, сопровождающихся испусканием или поглощением квантов электромагнитного излучения. Горизонтальные линии соответствуют уровням энергии различных состояний: E_0 — уровень энергии основного состояния; E_1, E_2, E_3 — уровни возбужденных состояний в порядке возрастания их энергии. Стрелки, направленные вниз, соответствуют испусканию, а стрелки, направленные вверх, — поглощению фотона.

Каждому такому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Ее частота и длина волны определяются выражением

$$\Delta E_{ij} = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij}, \qquad (11.1)$$

где ΔE_{ij} — энергия перехода, равная разности энергий i-го и j-го состояний частицы; h — постоянная Планка; ν_{ij} — частота; λ_{ij} — длина волны; c — скорость света. Частота измеряется в герцах (1 Гц = 1 $с^{-1}$). Единицами измерения длины волны служат: сантиметр, микрометр (1 мкм = 10^{-6} м), нанометр (1 нм = 10^{-9} м). Кроме этих единиц используется внесистемная единица — ангстрем (1 Å = 10^{-10} м).

В спектроскопии используют также волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, которое принято измерять в обратных сантиметрах ($см^{-1}$).

Линии, возникающие в результате переходов в основное или из основного состояния, и соответствующие переходы называют *резонансными*.

Не все мыслимые для частицы излучательные переходы осуществляются (разрешены). Часть их запрещена так называемыми правилами отбора.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр. Если спектр обусловлен переходами с верхних уровней на нижние, то его называют спектром испускания. Если же спектр обусловлен переходами с нижних уровней на верхние, то его называют спектром поглощения, или абсорбционным. На рис. 11.1 помимо энергетических уровней и переходов между ними представлен вид спектров испускания и поглощения, отвечающих указанным переходам.

Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют *эмиссионными*. Спектры испускания нетермически возбужденных частиц (например, квантами электромагнитного излучения, потоком электронов и т. д.) принято называть *спектрами люминесценции*. Последние разделяют на спектры флуоресценции и фосфоресценции. Быстрое спонтанное (самопроизвольное) испускание фотонов возбужденной частицей вызывает появление спектра флуоресценции, а замедленное — спектра фосфоресценции. Спектры флуоресценции наблюдаются как у атомов, так и у молекул. Спектры фосфоресценции характерны лишь для молекул.

В зависимости от расстояния между комбинирующими уровнями E_i и E_j (энергии перехода ΔE_{ij}) спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн (табл. 11.1). Спектры, наблюдаемые в оптическом диапазоне электромагнитных волн, называют *оптическими*. Оптический диапазон подразделяют на ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) спектральные области. В свою очередь УФ-область делится на дальнюю (вакуумную) и ближнюю, а ИК-область — на ближнюю, среднюю (фундаментальную) и дальнюю зоны. Спектры, наблюдаемые в радиочастотном диапазоне электромагнитных волн, называют *радиочастотными*. Радиочастотный диапазон включает в себя микроволновую и собственно радиочастотную области. Границы областей и зон являются условными, и провести более четкое их разграничение невозможно. В каждой области шкалы электромагнитных волн пользуются своими единицами измерения: в рентгеновской — длинами волн λ, Å; в УФ и видимой — длинами волн λ, нм, иногда частотами ν, $см^{-1}$; в ИК — частотами ν, $см^{-1}$; в микроволновой и радиочастотной — частотами ν, Гц.

Таблица 11.1. **Области электромагиитных волн**

Область		ν, Гц	λ		ν, см$^{-1}$
			в используемых единицах	в метрах	
γ-Излучения		$>3\cdot10^{19}$	<0,1 Å	$<10^{-11}$	
Рентгеновская		$3\cdot10^{19}$—10^{16}	10^{-1}—10^{2} Å	10^{-11}—10^{-8}	
Оптический диапазон	Ультрафиолетовая (УФ): дальняя зона (вакуумная)	10^{16}—10^{15}	10—200 нм	10^{-8}—$2\cdot10^{-7}$	
	ближняя зона	10^{15}—$7{,}5\cdot10^{14}$	200—400 нм	$2\cdot10^{-7}$—$4\cdot10^{-7}$	50000—25000
	Видимая	$7{,}5\cdot10^{14}$—$4\cdot10^{14}$	400—750 нм	$4\cdot10^{-7}$—$7{,}5\cdot10^{-7}$	25000—13000
	Инфракрасная (ИК): ближняя зона	$4\cdot10^{14}$—$1{,}2\cdot10^{14}$	0,75—2,5 мкм	$7{,}5\cdot10^{-7}$—$2{,}5\cdot10^{-6}$	13000—4000
	средняя зона	$1{,}2\cdot10^{14}$—$6\cdot10^{12}$	2,5—50 мкм	$2{,}5\cdot10^{-6}$—$5\cdot10^{-5}$	4000—200
	дальияя зона	$6\cdot10^{12}$—10^{11}	50—10^{3} мкм	$5\cdot10^{-5}$—10^{-3}	200—10
Радиочастотный диапазон	Микроволновая	10^{11}—10^{9}	0,1—10 см	10^{-3}—0,1	10—0,1
	Радиочастотная	10^{9}—10^{5}	0,1—10^{3} м	0,1—10^{3}	

Типы энергетических уровней и переходов. Положение спектральной линии на шкале электромагнитных волн зависит от энергии перехода ΔE_{ij}, определяемой типом комбинирующих энергетических уровней. Последние отличаются между собой характером внутреннего движения в данной частице. У рассматриваемых частиц — атомов и молекул — имеются следующие типы энергетических уровней и соответствующих им переходов.

1. Уровни энергии ядер, связанные с движением протонов и нейтронов в ядре. Эти уровни располагаются на расстояниях $\Delta E_{ij} \approx n\cdot10^{5} - m\cdot10^{6}$ эВ. Переходы между ними наблюдаются в области, соответствующей проникающему γ-излучению и изучаются методом месбауэровской (γ-резонансной) спектроскопии.

2. Электронные уровни энергии, связанные с движением электронов относительно ядер. Здесь следует различать энергетические уровни внутренних и внешних электронных оболочек. Уровни энергии внутренних электронных оболочек отстоят друг от друга на расстоянии $\Delta E_{ij} \approx n\cdot10 - m\cdot10^{4}$ эВ. Переходы между ними вызывают появление спектров в рентгеновской области и изучаются методами рентгеновской спектроскопии. Разность энергий уровней внешних (валентных) электронов значительно меньше: $\Delta E_{ij} \approx 0{,}1-10$ эВ. Переходы между этими уровнями вызывают появление спектров в УФ, видимой и ближней зонах ИК области, которые являются основным источником сведений об этих уровнях.

3. Колебательные уровни энергии, обусловленные колебаниями ядер в молекуле относительно положения равновесия. Расстояния между этими уровнями достигают значений: $\Delta E_{ij} \approx 0{,}025-0{,}5$ эВ. Переходы между колебательными уровнями изучаются методами ИК и КР спектроскопии. Их можно изучать, исследуя электронно-колебательные спектры в УФ и видимой областях.

4. Вращательные уровни энергии, обусловленные вращением молекулы как целого. Разность энергий соседних вращательных уровней может составлять от $n\cdot10^{-5}$ эВ для наиболее тяжелых молекул до $m\cdot10^{-2}$ эВ для самых легких. Переходы между вращательными уровнями изучаются методами ИК спектроскопии (дальняя зона ИК-области), микроволновой спектроскопии и спектроскопии КР. Эти переходы можно изучать, исследуя также колебательно-вращательные спектры в ближней зоне ИК области и электронно-колебательно-вращательные спектры в УФ и видимой областях.

5. Уровни энергии атомов и молекул, связанные с наличием у электрона собственного магнитного момента (спина), или уровни тонкой структуры. Разности энергий этих уровней меняются в пределах от $n\cdot10^{-5}$ эВ для атома водорода до $m\cdot10^{-2}$ эВ для тяжелых атомов и молекул, содержащих такие атомы. Соответствующие переходы для легких атомов и молекул изучают радиоспектроскопическим методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в микроволновой области.

6. Уровни энергии атомов и молекул, связанные с существованием у ядер собственных моментов (ядерных спинов), или уровни сверхтонкой структуры. Разности энергий этих уровней очень малы: $\Delta E_{ij} \approx n\cdot10^{-7} - m\cdot10^{-5}$ эВ. Переходы между ними изучаются радиоспектроскопическими методами ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонанса (ЯМР и ЯКР).

11.1.2. Интенсивиость спектральных линий

Если энергия фотона определяет положение спектральной линии на шкале электромагнитных волн, то их число — ее интенсивность. В спек-

троскопии под интенсивностью линии обычно понимают энергию, испускаемую, поглощаемую или рассеиваемую в единицу времени.

Интенсивность линий в спектрах испускания и поглощения зависит от вероятностей соответствующих переходов и заселенностей уровней, исходных для этих переходов.

Интенсивность линии в спектре испускания определяется выражением

$$I_e = h\nu_{ji} A_{ji} N_j, \tag{11.2}$$

где ν_{ij} — частота линии, отвечающая переходу $i \to j$ с испусканием; A_{ij} — коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность перехода с испусканием; N_j — заселенность возбужденного уровня E_j (концентрация частиц в состоянии j).

Для интенсивности линии в спектре поглощения справедливо выражение

$$I_a = h\nu_{ij}\rho(\nu_{ij})B_{ij}N_i, \tag{11.3}$$

где ν_{ij} — частота абсорбционной линии, отвечающей переходу $i \to j$ с поглощением; $\rho(\nu_{ij}) = nh\nu_{ij}$ — плотность поглощаемого излучения или энергия поглощаемых фотонов в единице объема (n — число фотонов в единице объема); B_{ij} — коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность поглощения в расчете на единицу плотности поглощаемого излучения $\rho(\nu_{ij})$; N_i — заселенность исходного уровня E_i (концентрация частиц в состоянии i).

Коэффициенты Эйнштейна являются постоянными величинами, не зависящими от внешних условий. Они определяются природой частиц и уровней, между которыми совершается переход. Для запрещенных переходов коэффициенты Эйнштейна A_{ij} и B_{ij} равны нулю. Однако запреты не являются строгими и потому «запрещенные» линии обнаруживаются в спектрах, хотя интенсивность их обычно весьма низкая. Для разрешенных переходов коэффициенты A_{ij} и B_{ij} могут меняться в широких пределах. Соответственно, в широких пределах может меняться и интенсивность спектральных линий.

Интенсивность линий, отвечающих одному и тому же переходу $i \leftrightarrow j$ в спектре испускания I_e и в спектре поглощения I_a, различна и зависит от частоты перехода ν_{ij}:

$$I_e / I_a \sim \nu_{ij}^3, \tag{11.4}$$

т.е. в области высоких частот интенсивность линии испускания во много раз превосходит интенсивность линии поглощения. Поэтому спектры испускания исследуют в рентгеновской, УФ и видимой областях. В ИК,

микроволновой и радиочастотной областях удобнее исследовать спектры поглощения.

11.1.3. Ширина спектральной линии

Естественная ширина линии. До сих пор мы считали, что энергетические уровни частицы соответствуют строго определенным значениям энергии. В действительности же каждый энергетический уровень характеризуется некоторой шириной δE, а каждый переход — некоторым интервалом разностей энергий δE_{ij}. Это приводит к тому, что спектральная линия не является строго монохроматичной, а занимает некоторый интервал частот (длин волн) (рис. 11.2):

$$\delta\nu_{ij} = \delta E_{ij} / h. \tag{11.5}$$

Ширину уровней и спектральных линий покоящейся свободной частицы называют естественной шириной. Причина естественного уширения энергетических уровней — в соотношении неопределенностей Гейзенберга.

Естественная ширина уровня, для которого время жизни $\tau = \delta t$, равна

$$\delta E \sim h/(2\pi\delta t). \tag{11.6}$$

Для спектральных линий, наблюдаемых в ближней зоне УФ и видимой областях, теория предсказывает значение естественной ширины линий 10^{-5} нм. В то же время наблюдаемые на практике спектральные линии обладают гораздо большей шириной: 10^{-3}—10^{-2} нм. Основными причинами дополнительного уширения спектральных линий являются тепловое движение частиц (доплеровское уширение) и столкновения частиц между собой или с другими посторонними частицами (ударное уширение).

Доплеровское уширение. При движении излучающей частицы к наблюдателю частота излучения увеличивается, а при движении от него — уменьшается. Этот эффект получил название эффекта Доплера. В отсутствие направленного движения доплеровский сдвиг происходит как в сторону высоких, так и в сторону низких частот. В результате возникает уширение спектральной линии. Величина доплеровского уширения $\delta\nu_{доп}$ определяется формулой

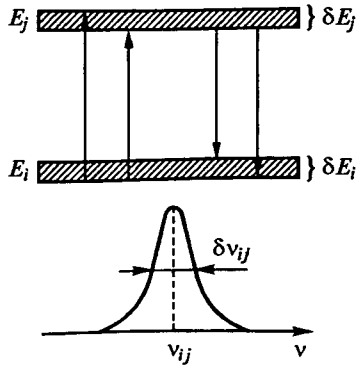


Рис. 11.2. Ширина энергетических уровней и спектральной линии

$$\delta\nu_{доп} = 0{,}71\cdot 10^{-6}\nu_0\sqrt{T/M}, \qquad (11.7)$$

где M — масса одного моля частиц; ν_0 — частота излучения покоящейся частицы.

Доплеровское уширение превышает естественную ширину линии примерно на два порядка и играет основную роль в случае разреженных газов, когда столкновениями частиц можно пренебречь.

Ударное (лоренцевское) уширение. Частица может переходить из возбужденного состояния в основное и наоборот не только излучательным путем, но и безызлучательно, при соударениях с другой частицей. В этом случае время жизни возбужденных состояний ограничено временем между столкновениями частиц. Так как последнее может быть очень малым, то уширение оказывается весьма значительным. Например, при времени между столкновениями $t = \tau = 10^{-10}$ с получим $\delta\nu_{уд} \sim 1/2\pi\tau \approx 1$ см$^{-1}$, что для видимой области спектра дает величину уширения порядка сотых долей нм. Ударное уширение проявляется обычно при высоких давлениях.

11.1.4. Структура атомных и молекулярных спектров

Для атомов характерны дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий — линейчатые спектры. Наиболее богаты линиями оптические спектры атомов. Количество спектральных линий в них растет по мере увеличения числа электронов на внешних электронных оболочках.

Спектры молекул в радиочастотном диапазоне и дальней зоне ИК области имеют линейчатый характер, а в средней и ближней зонах ИК, УФ и видимой областях наблюдаются полосатые спектры. Для простых молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из относительно узких полос со сложной линейчатой структурой. У сложных молекул наблюдаются широкие сплошные полосы, не обладающие линейчатой структурой.

Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трех видов движения: электронного, колебательного и вращательного. Энергию молекулы E приближенно можно представить в виде суммы электронной E_e, колебательной E_ν и вращательной E_r энергий:

$$E = E_e + E_\nu + E_r. \qquad (11.8)$$

Эти виды энергии различаются весьма существенно: $E_e \gg E_\nu \gg E_r$. Каждая из входящих в выражение (11.8) энергий квантуется, т.е. ей соответствует определенный набор дискретных энергетических уровней. Качественная схема энергетических уровней двухатомной молекулы приведена на рис. 11.3. Для простоты на ней изображены лишь два электрон-

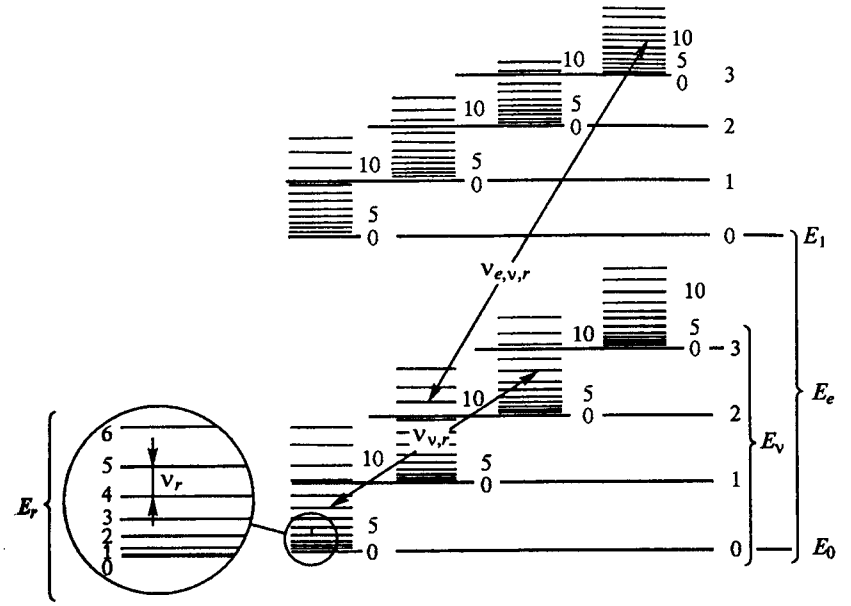


Рис. 11.3. Схема энергетических уровней двухатомной молекулы:

E_e — уровни электронной энергии; E_ν — уровни колебательной энергии; E_r — уровни вращательной энергии; $\nu_{e,\nu,r}$ — переходы, соответствующие электронно-колебательному спектру; $\nu_{\nu,r}$ — переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру; ν_r — переходы, соответствующие вращательному спектру

ных уровня E_e. Каждому электронному уровню отвечает свой набор сходящихся колебательных уровней E_ν, а каждому колебательному уровню — свой набор расходящихся вращательных уровней E_r.

При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Частоты спектральных линий, отвечающие этим переходам, определяются выражением $\nu_{e,\nu,r} = \nu_e + \nu_\nu + \nu_r$. Поскольку число таких линий весьма велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр, обычно называемый электронным, принимает вид широких перекрывающихся полос. Электронные спектры испускания и поглощения наблюдают в интервале 50—2500 нм (УФ, видимая и ближняя зона ИК области). По этой же причине полосатую структуру имеют и колебательные спектры (30—4 · 10^{-2} см$^{-1}$, средняя и дальня зоны ИК области).

Контур спектральной полосы может быть гладким колоколообразным или обнаруживать тонкую структуру (рис. 11.4). Полосу без разрешенной тонкой структуры принято характеризовать, как и спектральную

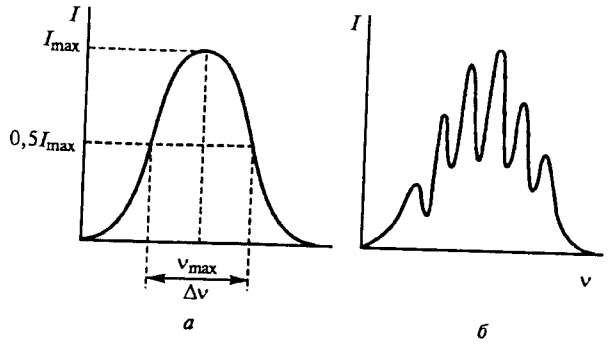


Рис. 11.4. Форма полос в молекулярных спектрах:

а — гладкий колоколообразный контур; *б* — полоса с выраженной тонкой структурой

линию, тремя параметрами: частотой ν_{max} (длиной волны λ_{max}); значением максимальной интенсивности (пиковой интенсивности) I_{max}; шириной $\delta\nu(\delta\lambda)$. Ширина полос в колебательно-вращательном спектре может достигать нескольких десятков обратных сантиметров, а в электронном — нескольких тысяч обратных сантиметров.

11.1.5. Получение и графическое представление спектров

Регистрация спектров испускания основана на непосредственном измерении энергии разложенного на монохроматические компоненты излучения, испускаемого возбужденными частицами. Величину испускаемой лучистой энергии обычно выражают в условных единицах почернения фотоэмульсии (при фотографической регистрации спектров) или напряжения (при фотоэлектрической регистрации спектров). Спектры испускания изображают в виде графиков $I = f(\nu)$ или $I = f(\lambda)$.

Спектры поглощения получают при пропускании пучка лучей, имеющего сплошной спектр, через слой исследуемого вещества. В этом случае регистрация спектра поглощения сводится к измерению мощностей падающих на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучистых потоков. Рассмотрим поглощение монохроматического лучистого потока слоем вещества толщиной l (рис. 11.5). Уменьшение мощности лучистого потока в результате поглощения $-dI$ пропорционально мощности этого потока I, концентрации вещества c и толщине слоя dl

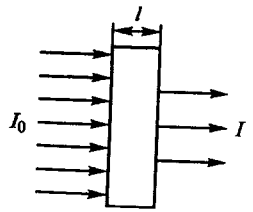


Рис. 11.5. Поглощение монохроматического лучистого потока слоем вещества

$$-dI = k'Icdl, \tag{11.9}$$

где k' — коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты (длины волны) и природы вещества.

Обозначим интенсивность света, падающего на слой вещества, т. е. при $l = 0$, как I_0, а интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой, как I. Тогда после разделения переменных и интегрирования уравнения (11.9) получим:

$$I = I_0 e^{-k'lc} \text{ или } I = I_0 \cdot 10^{-klc}, \tag{11.10}$$

где $k = 0,434k'$.

Уравнение (11.10) является математическим выражением основного закона поглощения электромагнитного излучения (закона Бугера—Ламберта—Бера). Коэффициент k называется коэффициентом поглощения. Он непосредственно связан с коэффициентом Эйнштейна для поглощения B_{ij} и используется для оценки вероятности перехода и интенсивности спектральной линии.

При регистрации спектров поглощения измеряют пропускание T (обычно выражаемое в %)

$$T = I / I_0 = 10^{-klc} \tag{11.11}$$

или оптическую плотность A

$$A = \lg I_0 / I = klc. \tag{11.12}$$

Измерив значение T или A и зная концентрацию вещества, нетрудно рассчитать значение коэффициента поглощения k. Если концентрация вещества выражена в моль · л$^{-1}$, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения и обозначают ε. Значения T, A, ε служат мерой поглощательной способности вещества и обычно откладываются на оси ординат при построении спектров поглощения. В различных областях спектры поглощения представляют разными способами. При представлении спектров в УФ и видимой областях на оси ординат обычно откладывают значения A, k, ε, а при представлении ИК спектров на оси ординат откладывают значения T, % или (100–T), %.

11.2. Спектральные приборы и характеристики их основных узлов

Под спектральным прибором понимают устройство, обеспечивающее регистрацию спектра, а также измерение частот (длин волн) и интенсивностей его отдельных монохроматических составляющих. Конструктивно

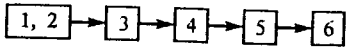


Рис. 11.6. Блок-схема эмиссионного спектрального прнбора:

1 — источннк излучения; *2* — отделенне для пробы; *3* — анализатор излучения; *4* — прнемник излучения; *5* — система усиления электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство

спектральные приборы различаются в зависимости от вида регистрируемого спектра (эмиссионные, абсорбционные, люминесцентные, комбинационного рассеяния, магнитного резонанса), используемой области электромагнитного излучения, физического состояния пробы. Особенности конструкции приборов будут обсуждены в разделах, посвященных соответствующим методам. Здесь мы рассмотрим лишь некоторые наиболее общие принципы устройства спектральных приборов и их основные характеристики.

В спектроскопических методах электромагнитное излучение, формирующее аналитический сигнал, может исходить либо от самой пробы, либо от специального внешнего источника излучения. Первый случай имеет место в эмиссионных методах анализа. Блок-схема *эмиссионного* спектрального прибора изображена на рис. 11.6. Основными узлами такого прибора являются отделение для пробы (служащее одновременно и источником излучения), анализатор частоты, приемник излучения (детектор) и регистрирующее устройство. Отметим, что все эти узлы входят в состав любого спектрального прибора. Таким образом, принципиальиая схема эмиссионного прибора является наиболее простой.

В *абсорбционных* приборах по сравнению с эмиссионными появляется дополнительный узел — источник внешнего излучения (рис. 11.7). Анализатор частоты может располагаться как непосредственно после него, перед отделением для пробы (рис. 11.7, *а*, прямая конфигурация), так и после отделения для пробы (рис. 11.7, *б*, обращенная конфигурация). В абсорбционных методах анализа аналитическим сигналом служит одна из относительных характеристик светопоглощения (обычно оптическая плотность, см. разд. 1.1). Поэтому для регистрации абсорбционного спектра интенсивности потоков излучения необходимо измерить дважды. Первый раз измеряют интенсивность потока источника (I_0), второй раз — интенсивность потока на выходе из образца (I). Для компенсации эффектов, не связанных с поглощением электромагнитной энергии образцом, вместо интенсивности потока источника часто измеряют интенсивность светового потока на выходе из образца сравнения (более подробно см. в разд. 11.3.1). Эти

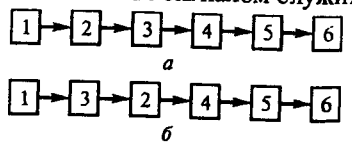


Рис. 11.7. Блок-схема абсорбционного спектрального прибора с прямой (*а*) и обращенной (*б*) конфигурацией:

1 — источник излучеиия; *2* — анализатор излучеиия; *3* — отделеиие для проб (кюветное отделеиие); *4* — приемиик излучеиия; *5* — система усилеиия электрического сигиала; *6* — регистрирующее устройство

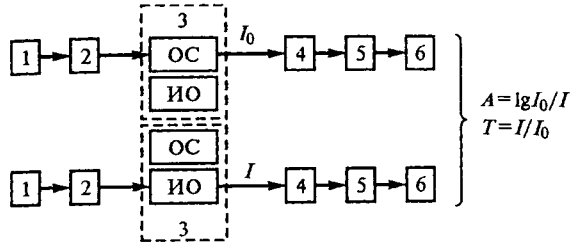


Рис. 11.8. Одиолучевой абсорбционный спектральиый прибор:

1 — источник излучения; *2* — анализатор излучения; *3* — отделение для проб (кюветное отделение); *4* — приемник излучеиия; *5* — система усиления электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство; ОС — образец сравнеиия; ИО — измеряемый образец

измерения можно осуществлять по однолучевой или двухлучевой схеме. В однолучевой схеме (рис. 11.8) измерения выполняют попеременно, вводя в световой поток по очереди образец сравнения и исследуемый образец. В двухлучевой схеме (рис. 11.9) поток излучения от источника делят на два потока равной интенсивности, которые пропускают, соответственно, через образец сравнения и исследуемый образец.

Люминесцентный спектральный прибор (рис. 11.10) с точки зрения принципиальной схемы представляет собой комбинацию абсорбционного и эмиссионного приборов. Как и в абсорбционных приборах, здесь имеется источиик внешнего излучения. Однако аналитический сигнал формирует не это излучение, называемое первичным, а излучение, испускаемое, как и в случае эмиссионной спектроскопии, самой пробой (в люминесцентной спектроскопии это излучение называется вторичным). Поэтому анализатор частоты в люминесцентных приборах всегда расположен после отделения для пробы. Часто в люминесцентных приборах имеется и дополнительный узел — первичиый светофильтр или монохроматор, выделяющий из первичного излучения световой поток с частотой,

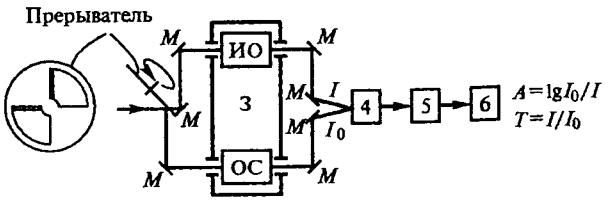


Рис. 11.9. Двухлучевой абсорбциоииый спектральный прибор:

1 — источиик излучеиия; *2* — аиализатор излучеиия; *3* — отделеиие для проб (кюветное отделеиие); *4* — приемиик излучеиия; *5* — система усилеиия электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство; ОС — образец сравнеиия; ИО — измеряемый образец; М — зеркало

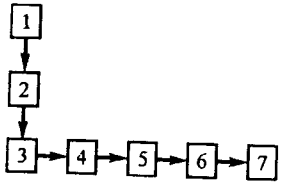


Рис. 11.10. Блок-схема люмиесцентного спектрального прибора:

1 — источник возбуждающего излучения; *2* — первичный анализатор излучения; *3* — отделение для проб (кюветное отделение); *4* — вторичный анализатор излучения; *5* — приемник излучения; *6* — система усиления электрического сигнала; *7* — регистрирующее устройство

необходимой для возбуждения люминесценции пробы. Чтобы исключить попадание первичного излучения на детектор, оптическую схему люминесцентного прибора, как правило, строят таким образом, чтобы потоки первичного и вторичного излучений были перпендикулярны друг другу.

Принципиальная схема спектрометров *магнитного резонанса* схожа либо с абсорбционными (спектрометры ЭПР), либо с эмиссионными (спектрометры ЯМР) приборами, а спектрометров *комбинационного рассеяния* — с люминесцентными приборами. В то же время приборы для регистрации этих спектров имеют и существенные конструктивные особенности. Они будут рассмотрены в разделах, посвященных соответствующим методам анализа.

Кратко рассмотрим назначение и основные характеристики отдельных узлов спектральных приборов.

Отделение для пробы

Конструкции *отделения для пробы* в разных спектральных приборах разнообразны. Они определяются агрегатным состоянием пробы и условиями окружающей среды, необходимыми для реализации того или иного метода анализа. При анализе твердых образцов (например, в атомно-эмиссионной или рентгеновской спектроскопии) отделение для пробы включает в себя держатель образца, а при анализе растворов (молекулярная оптическая спектроскопия, спектроскопия магнитного резонанса) держатель для специального сосуда (кюветы или ампулы), в который помещается анализируемый раствор. В последнем случае отделение для пробы называют кюветным отделением. В ряде случаев (в рентгеноэмиссионной, иногда рентгенофлуоресцентной спектроскопии) отделение для пробы необходимо вакуумировать, в других случаях (молекулярная абсорбционная и люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния) — изолировать от окружающего света. В оптической атомной спектроскопии (эмиссионной, абсорбционной, люминесцентной) температура пробы должна быть достаточной для ее испарения и атомизации, а в атомно-эмиссионной спектроскопии, кроме того, и для возбуждения образовавшихся свободных атомов. Поэтому в приборах для оптической атомной спектроскопии отделение для пробы представляет собой источник высокой температуры (как правило, 1 000 °С и выше), называемый в этом случае атомизатором. В различных методах анализа к конструкции отделения для пробы могут предъявляться и другие специфические требования.

Источники внешнего излучения

Источники внешнего излучения используют только в приборах для абсорбционной и люминесцентной спектроскопии (а также в аналогичных по конструкции приборах для спектроскопии КР и магнитного резонанса, см. выше). В зависимости от используемого диапазона электромагнитного излучения его источниками могут служить лампы различной конструкции, лазеры, рентгеновские трубки, радиочастотные генераторы и другие устройства. Общими требованиями, предъявляемыми к излучению, испускаемому внешним источником, являются достаточно высокая интенсивность и во многих случаях — та или иная степень монохроматичности. Необходимая степень монохроматичности определяется способом регистрации спектра (в абсорбционных методах она должна быть достаточно высокой, в люминесцентных же методах монохроматизация часто вообще не требуется) и структурой регистрируемого спектра образца. В отношении последнего фактора действует общее правило: чем более тонкую структуру имеет исследуемый спектр, т. е. чем меньше ширина составляющих его структурных элементов (линий, полос), тем более монохроматичным должно быть излучение источника. Поэтому, в частности, в атомной абсорбционной спектроскопии требования к монохроматичности источника намного более строгие, чем в молекулярной абсорбционной спектроскопии (напомним, что в оптической области спектры атомов имеют линейчатую структуру, а спектры молекул — полосатую).

В спектроскопии используют, главным образом, источники линейчатого или непрерывного спектра. Примерами первых могут служить лампы с полым катодом, применяемые в атомно-абсорбционной спектроскопии, или лазеры, примером вторых— лампы накаливания, применяемые в молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой области. Поток излучения требуемой степени монохроматичности выделяют при помощи анализатора частоты, например, светофильтра, дифракционной решетки или призмы. Преимуществом источников непрерывного спектра является возможность непрерывного варьирования частоты выделяемого спектрального диапазона. Таким образом, источники непрерывного спектра являются весьма гибкими и универсальными. В то же время выделить из непрерывного спектра поток излучения, который одновременно был бы и высокомонохроматичным, и достаточно интенсивным, часто оказывается невозможным. Поэтому в тех методах анализа, где требования к монохроматичности источника особенно высоки (например, в атомно-абсорб-

ционной спектроскопии или спектроскопии КР), используют, как правило, источники линейчатого спектра.

Анализаторы частоты

Анализатор частоты — важнейший узел любого спектрального прибора. Его назначение — разложение потока электромагнитного излучения по частотам (длинам волн) или выделение из него узкого участка с определенной частотой. С точки зрения принципа действия анализаторы частоты подразделяют на оптические фильтры, анализаторы дисперсионного типа и анализаторы модуляционного типа.

Оптические фильтры (светофильтры)

Простейшим типом анализаторов частоты являются *оптические фильтры* (светофильтры). Это устройства, которые пропускают излучение только в определенном диапазоне длин волн. Оптические фильтры подразделяются на абсорбционные и интерференционные.

Абсорбционный светофильтр представляет собой слой материала, поглощающего излучение во всем диапазоне, кроме некоторой достаточно узкой области. Например, в видимой области в качестве абсорбционных светофильтров можно использовать цветные стекла. Схема интерференционного фильтра изображена на рис. 11.11. Падающий на такой фильтр поток излучения испытывает многократные отражения между полупрозрачными зеркалами, при каждом отражении частично выходя наружу. В проходящем потоке лучи, отраженные четное число раз, интерферируют. Ввиду этого фильтр прозрачен лишь для лучей тех длин волн λ, для которых выполняется условие интерференционного максимума. При падении лучей перпендикулярно поверхности фильтра это условие выглядит как

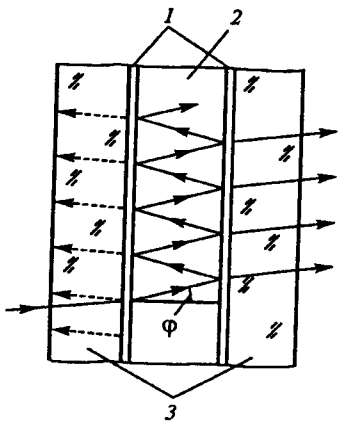


Рис. 11.11. Схема устройства простейшего интерференционного фильтра:

1 — полупрозрачные зеркала; *2* — слой диэлектрика; *3* — стеклянные защитные пластинки

$$nd = m\lambda/2, \qquad (11.13)$$

где d — толщина диэлектрического слоя светофильтра; n — его показатель преломления; m — целое число, называемое порядком интерференции. Ввиду того, что m может принимать различные значения, интерференционный фильтр пропускает лучи нескольких длин волн. Для выделения потока одной определенной длины волны интерференционные фильтры часто используют совместно с абсорбционными, поглощающими излучение всех порядков, кроме требуемого.

Светофильтры используют в оптическом диапазоне спектра. В рентгеновском диапазоне иногда используют аналоги светофильтров — так называемые поглотители (абсорберы), изготовленные из материала, поглощающего рентгеновское излучение в широком диапазоне.

Основными характеристиками светофильтров являются длина волны максимального пропускания λ_{max}, ширина спектральной полосы пропускания $\Delta\lambda$ и максимальная величина пропускания (при $\lambda = \lambda_{max}$) T_{max}. Длина волны максимального пропускания абсорбционного фильтра определяется его материалом, а интерференционного — главным образом толщиной оптического слоя. Спектральная полоса пропускания для абсорбционных светофильтров составляет несколько десятков нанометров, а для интерференционных — 1—5 нм. Таким образом, интерференционные светофильтры выполняют главную задачу анализатора частоты — выделение потока излучения узкого диапазона длин волн — намного эффективнее, чем абсорбционные. В настоящее время их используют чаще. В то же время максимальная величина пропускания у абсорбционных светофильтров может достигать почти 100%, а у лучших интерференционных — лишь 40—60%.

Очевидный недостаток любого светофильтра состоит в том, что его длина волны максимального пропускания λ_{max} фиксирована. Таким образом, каждый светофильтр пригоден для работы лишь при определенной длине волны. Этого недостатка лишены анализаторы частоты диспергирующего типа, позволяющие плавно перестраивать рабочую длину волны.

Анализаторы частоты диспергирующего типа

Действие *анализаторов частоты диспергирующего типа* состоит в пространственном разделении потоков излучения с различными частотами. Первоначально для этой цели использовали оптические призмы, принцип действия которых основан на явлении оптической дисперсии (отсюда и название этого типа анализаторов). Сейчас для пространственного разделения потоков излучения чаще используют устройства, основанные на явлении оптической интерференции, — дифракционные решетки и их аналоги.

Принципиальная оптическая схема анализатора частоты диспергирующего типа изображена на рис. 11.12. Поток излучения, проходя сквозь входную щель и коллиматорный объектив O_1, превращается в параллельный пучок лучей и падает на диспергирующий элемент *2*. Из диспергирующего элемента лучи разных длин волн выходят под разными углами. При этом излучение каждой определенной длины волны по-

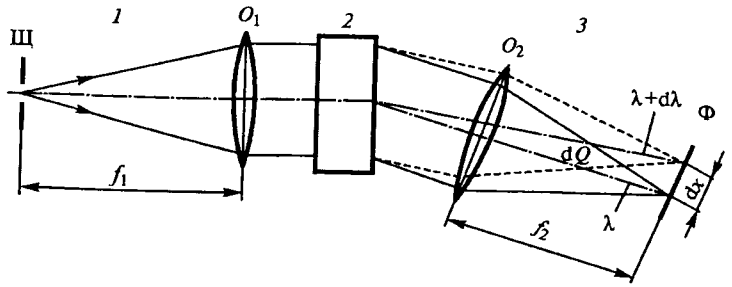


Рис. 11.12. Прииципиальиая оптическая схема спектральиого прибора с пространствеииым разделеиием длин воли с помощью угловой дисперсии:

1 — коллиматор с входной щелью *Щ* и объективом O_1 с фокусиым расстоянием f_1; *2* — диспергирующий элемеит, обладающий угловой дисперсией $dQ/d\lambda$; *3* — фокусирующая система (камера) с объективом O_2, создающим в фокальиой плоскости *Ф* изображеиия входиой щели в излучеиии разиых длии воли с лииейной дисперсией $dx/d\lambda$

прежнему выходит в виде параллельного пучка. Камерный объектив O_2 фокусирует каждый такой монохроматический пучок в некоторой точке фокальной плоскости. Для выделения светового потока определеииой длины волны в фокальной плоскости помещают шторку с узкой щелью. Перемещая щель или вращая диспергирующий элемент, можно последовательно выделять излучение разных длин волн (сканировать спектр). Анализаторы, позволяющие в каждый момент времени регистрировать поток излучения только одной длины волны, называются монохроматорами. Возможно и размещение в фокальной плоскости нескольких щелей с целью одновременной регистрации излучения нескольких длин волн. Такие анализаторы частоты называются полихроматорами.

Как уже было сказано, диспергирующими элементами анализаторов частоты могут служить призмы или дифракционные решетки. Призменные анализаторы применяют в оптическом (УФ, видимом, ИК) диапазоне спектра. Призмы изготовляют из материалов, прозрачных в соответствующей области излучения и обладающих большой оптической дисперсией — величиной $dn/d\lambda$, характеризующей зависимость показателя преломления от длины волны. Некоторые наиболее употребительные конструкции оптических призм изображены на рис. 11.13. Сложные призмы изготовляют из нескольких материалов с различными показателями преломления.

Принцип действия призменных анализаторов понятен из рис. 11.13, *а*. Два луча с разными длинами волн, падающие на боковую поверхность призмы под одним и тем же углом i_1 ввиду зависимости показателя преломления от длины волны преломляются под различными углами i_1'. Таким образом, лучи с разными длинами волн разделяются в пространстве. На выходе из призмы этот эффект усиливается.

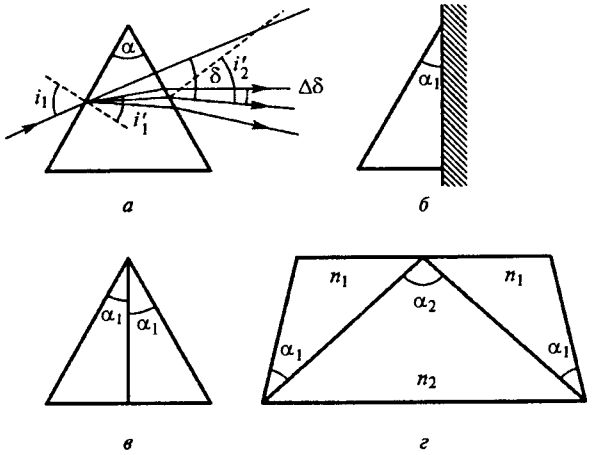


Рис. 11.13. Призмы:

а — простая трехграниая призма с преломляющим углом (α = 60°); *б* — призма Литтрова ($\alpha_1 = 30°$); *в* — призма Корию ($\alpha_1 = \alpha_2 = 30°$); *г* — призма Резерфорда—Броунинга ($\alpha_2 = 100°$)

Дифракционная решетка представляет собой пластину (плоскую или вогнутую) с нанесенными на нее параллельными штрихами-канавками с постоянным шагом d (от 50 до 3600 штрихов на миллиметр). Каждый штрих представляет собой миниатюрный отражающий элемент. Лучи, отраженные от различных штрихов решетки, интерферируют. Пусть угол падения луча на решетку равен ψ, а угол наблюдения отраженного луча — φ (рис. 11.14). Легко показать, что два луча, отраженные от соседних штрихов, имеют разность хода, равную $d(\sin\psi + \sin\varphi)$. В соответствии с законами интерференции света, при наблюдении отраженных лучей под такими углами ψ, для которых выполняется равенство

$$d(\sin\psi + \sin\varphi) = m\lambda \qquad (11.14)$$

(где m — целое число, называемое порядком отражения), имеет место максимум интенсивности. Таким образом, световые потоки с разными длинами волн будут наблюдаться под разными углами.

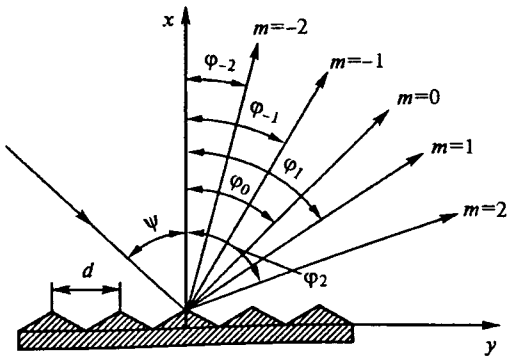


Рис. 11.14. Направления иа спектры различиых порядков

Дифракционные решетки, как и призмы, используют в оптическом диапазоне спектра. В более коротковолновом, рентгеновском диапазоне применение обычных дифракционных решеток невозможно, так как в этом случае шаг решетки d должен был бы быть слишком мал [как следует из формулы (11.14), для эффективного разделения лучей величины d и λ должны быть соизмеримы]. Поэтому в рентгеновской области спектра используют аналоги дифракционных решеток — кристаллы-анализаторы. Это специальным образом ориентированные монокристаллы, роль «штрихов» в которых играют параллельные кристаллографические плоскости. Более подробно принцип действия кристаллов-анализаторов описан в соответствующем разделе.

Дифракционные решетки в настоящее время используют чаще, чем призмы. Они значительно дешевле и компактнее призм и, в отличие от призм, не поглощают излучения. Кроме того, они обладают лучшими оптическими характеристиками.

Основными оптическими характеристиками анализаторов частоты диспергирующего типа являются спектральный диапазон работы, дисперсия (угловая и линейная), спектральная полоса пропускания, разрешающая способность и светосила.

Спектральный диапазон работы определяется областью прозрачности материалов призм (для призменных анализаторов) и других оптических деталей. Так, стекло позволяет работать в области 350—2500 нм, кристаллический кварц — в области 175—3500 нм, а бромид калия — в области 200—30000 нм. Для дифракционных решеток рабочий диапазон зависит от ее шага d, т. е. частоты нанесения штрихов (числа штрихов на 1 мм): в более коротковолновой области частота штрихов должна быть больше [см уравнение (11.14)]. Так, в средней зоне ИК области используют решетки с 300—50 штрих/мм, в видимой — 1200—600 штрих/мм, а в УФ — 3600—1200 штрих/мм. Современные технологии позволяют изготовлять дифракционные решетки для работы в областях от мягкого рентгеновского излучения (~ 1 нм) до далекой ИК области (~ 1 мм).

Угловая дисперсия D_φ определяется величиной угла $d\varphi$, на который расходятся монохроматические пучки с длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$ (см. рис. 11.12).

$$D_\varphi = d\varphi / d\lambda. \tag{11.15}$$

Для призменных анализаторов эта величина зависит от оптической дисперсии материала призмы $dn/d\lambda$, а также геометрии призмы. У материалов, используемых для изготовления призм, оптическая дисперсия зависит от длины волны. Так, для кварца в УФ области она на порядок больше, чем в ближней ИК области. Поэтому и угловая дисперсия у призменных анализаторов в рабочем спектральном диапазоне непостоянна. Для дифракционных решеток величина D_φ равна

$$D_\varphi = m / d\cos\varphi. \tag{11.16}$$

[см. формулу (11.14)] и мало зависит от длины волны. Постоянство угловой дисперсии дифракционных решеток является одним из важных их достоинств.

Линейная дисперсия D_l характеризует расстояние dl в спектре (т. е. в фокальной плоскости анализатора) между монохроматическими линиями с длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$:

$$D_l = dl / d\lambda. \tag{11.17}$$

Линейная и угловая дисперсии тесно связаны между собой. Если оптическая ось прибора перпендикулярна фокальной плоскости, то

$$D_l = fD_\varphi, \tag{11.18}$$

где f — фокусное расстояние камерного объектива O_2 (см. рис. 11.12). По традиции чаще используют величину обратной линейной дисперсии $D_l^{-1} = 1/D_l = d\lambda/dl$. Она выражается в нм/мм и показывает, какой спектральный диапазон размещается на 1 мм фокальной плоскости камерного объектива. Для анализаторов в УФ и видимой областях спектра D_l^{-1} обычно составляет от нескольких десятых до 10 нм/мм.

Спектральная полоса пропускания $\Delta\lambda_s$ характеризует интервал длин волн, выделяемых выходной щелью анализатора при падении на его входную щель немонохроматического излучения (с этим понятием мы уже сталкивались при рассмотрении светофильтров). Спектральная полоса пропускания зависит от обратной линейной дисперсии D_l^{-1} и ширины входной и выходной щелей анализатора ω:

$$\Delta\lambda_s = D_l^{-1}\omega. \tag{11.19}$$

Если входная и выходная щели имеют разную ширину, то в качестве ω берется ширина большей из них. Типичные величины $\Delta\lambda_s$ для призменных и решеточных анализаторов в УФ и видимой областях спектра составляют 0,1—5 нм, у прецизионных анализаторов — до 0,01 нм. Таким образом, эффективность монохроматизации излучения у анализаторов диспергирующего типа выше, чем у светофильтров.

Разрешающая способность характеризует наименьшую разность длин волн $\Delta\lambda$ двух близких спектральных линий равной интенсивности, которая позволяет наблюдать их раздельно. Обычно для характеристики разрешающей способности используют относительную безразмерную величину

$$R = \lambda / \Delta\lambda, \tag{11.20}$$

где λ — средняя длина волны наблюдаемых линий. Чем больше разрешающая способность, тем более подробной выглядит картина спектра. Значения R для анализаторов частоты оптического диапазона достигают 10^3—10^5, рентгеновского — 10^2—10^3.

Светосила — характеристика способности анализатора собирать и пропускать излучение. Она зависит от относительного отверстия камерного объектива d/f (где d — диаметр объектива, f — его фокусное расстояние). Для анализаторов оптического излучения величины относительного отверстия достигают значений 0,04—0,2.

Между основными параметрами анализатора частоты дисперсионного типа существует соотношение

$$R = D_l(d/f). \qquad (11.21)$$

Оно показывает, что при постоянном разрешении R нельзя выиграть в светосиле, не ухудшая дисперсию (и наоборот), а для улучшения разрешения необходимо увеличивать или дисперсию, или светосилу. Возможности анализаторов частоты диспергирующего типа в этом отношении достаточно ограничены. Значительно большими возможностями обладают анализаторы частоты модуляционного типа, рассматриваемые ниже.

Анализаторы частоты модуляционного типа

С точки зрения принципа действия *анализаторы частоты модуляционного типа* имеют существенные особенности. В отличие от анализаторов частоты других типов, они не производят физического разделения световых потоков. Оптическая часть анализатора служит здесь лишь преобразователем излучения, а разложение на монохроматические составляющие осуществляется численными методами при помощи компьютера. Иными словами, разлагается не само излучение, а его математический образ.

Чаще всего основным оптическим узлом анализатора частоты модуляционного типа служит интерферометр Майкельсона (рис. 11.15). Поток излучения проходит через входную диафрагму *1*, коллиматорный объектив *2* и попадает на полупрозрачное зеркало *3*, которым делится на два пучка. Один из них затем отражается от неподвижного зеркала *4*, а другой от подвижного зеркала *5*, совершающего возвратно-поступательные движения. После отражения от зеркал пучки вновь соединяются и интерферируют. Структура интерференционной картины, образующейся после камерного объектива *6*, как всегда, зависит от разности хода интерферирующих лучей и длины волны излучения.

Сначала рассмотрим случай, когда входная диафрагма облучается потоком монохроматического излучения с частотой ν и постоянной интенсивностью I. Пусть зеркало *5* движется с постоянной скоростью, равной v. В этом случае разность хода лучей Δ изменяется во времени: $\Delta = 2vt$. Соответственно, будет изменяться во времени и интерференционная картина, т. е. интенсивность выходящего излучения I. Можно показать, что зависимость I' от времени имеет вид

$$I'(t) \sim I\cos(4\pi\nu v t). \qquad (11.22)$$

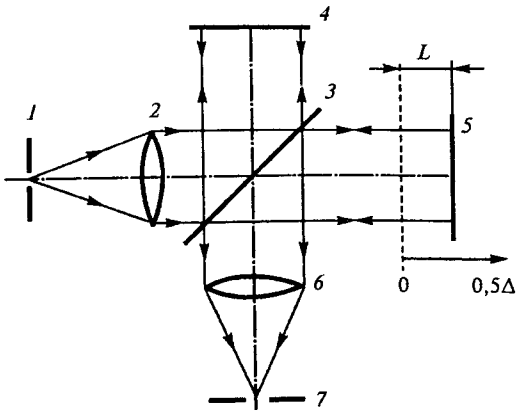


Рис. 11.15. Интерферометр Майкельсоиа:
1 — входиая диафрагма; *2* — коллиматорный объектив; *3* — полупрозрачное зеркало; *4* — иеподвижиое зеркало; *5* — подвижиое зеркало; *6* — выходной объектив; *7* — выходная диафрагма; L — смещеиие подвижиого зеркала; $\Delta = 2L$ — разиость хода интерферирующих пучков

Если входящее излучение немонохроматическое, то его интенсивность I представляет собой функцию от ν. Соответственно, зависимость суммарной интенсивности выходящего излучения от времени теперь имеет вид

$$I'(t) \sim \int_0^\infty I(\nu)\cos(4\pi\nu v t)d\nu. \qquad (11.23)$$

Приборы, оснащенные анализаторами частоты модуляционного типа, регистрируют зависимость суммарной интенсивности от t, называемую интерферограммой, а затем математически преобразовывают ее в зависимость I от ν, т. е. собственно спектр. Используемое для этого преобразование называется преобразованием Фурье, поэтому спектральные приборы описанного типа называют фурье-спектрометрами.

По сравнению с традиционными способами анализа частоты, описанными выше, фурье-спектрометрия имеет ряд преимуществ. Главное из них состоит в том, что в этом случае регистрируется весь спектр одновременно, поэтому в оптическую систему попадает значительно больше излучения. Соответственно этому резко возрастает и светосила, и чувствительность, и разрешающая способность. Фурье-спектрометрия особенно эффективна при работе в низкочастотной области электромагнитного спектра — ИК (особенно дальней) и радиочастотной (спектроскопия ЯМР).

Приемники (детекторы) излучения

Для измерения интенсивности электромагнитного излучения его необходимо предварительно преобразовать в какой-либо иной вид энергии.

Эту роль выполняют устройства, называемые *приемниками*, или *детекторами*, излучения.

Приемники излучения подразделяются на одноэлементные и многоэлементные. Одноэлементный приемник содержит только один чувствительный элемент. Такой приемник располагают за выходной щелью монохроматора (при использовании полихроматоров — по приемнику за каждой щелью). Многоэлементные приемники содержат большое число миниатюрных дискретных или непрерывно распределенных чувствительных элементов. Они позволяют за одно наблюдение зарегистрировать весь спектр. Такие приемники размещают непосредственно в фокальной плоскости камерного объектива вместо диафрагмы со щелями.

Сейчас наиболее распространен способ детектирования, основанный на непосредственном преобразовании энергии излучения в электрическую и называемый *фотоэлектрическим*. В качестве фотоэлектрических детекторов используются устройства, основанные на явлении внешнего фотоэффекта (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители — ФЭУ), и различные полупроводниковые устройства — фоторезисторы, фотодиоды, приборы с зарядовой связью (ПЗС).

Фотоэлемент представляет собой вакуумированную колбу, в центре которой находится анод, а фотокатод нанесен на внутреннюю поверхность колбы. Фотокатод может быть выполнен из различных материалов (Cs—Sb, Ag—O—Cs, Na—K—Sb—Cs) в зависимости от рабочей области спектра. При облучении фотокатода с его поверхности вылетают электроны, которые ускоряются под действием электрического поля, попадают на анод и создают в цепи фототок. Фотоэлектронный умножитель — это фотоэлемент, в котором между анодом и фотокатодом расположена система дополнительных электродов (динодов), являющихся вторичными эмиттерами электронов. На диноды подается последовательно нарастающий потенциал. При ударе каждого электрона о поверхность динода с нее испускается несколько вторичных электронов. Каждый из них, в свою очередь, ускоряется под действием поля следующего динода, ударяется о его поверхность, и процесс повторяется. Таким образом, ФЭУ играет роль не только приемника излучения, но и усилителя сигнала — один-единственный первичный фотоэлектрон может вызвать целую электронную лавину. В современных ФЭУ с 12 динодами коэффициент усиления может достигать 10^7.

Фоторезисторы и фотодиоды — это полупроводниковые приборы, электрическое сопротивление которых резко уменьшается при облучении. Фоторезистор представляет собой тонкую пластинку из полупроводникового материала, а фотодиод — структуру из контактирующих друг с другом полупроводников *p*- и *n*-типов. При включении такого устройства в электрическую цепь в отсутствие облучения через него течет лишь слабый ток, называемый темновым (фотодиод в этом случае необходимо включать с соблюдением полярности, чтобы напряжение было запирающим). При облучении сила тока возрастает. Особый тип полупроводниковых приборов представляют собой приборы с зарядовой связью (ПЗС). ПЗС — это конденсатор, одна из обкладок которого металлическая, а вторая — подложка из полупроводника *p*- или *n*-типа. Между обкладками имеется тонкий слой диэлектрика — диоксида кремния. Определенным образом включая ПЗС в электрическую схему, можно обеспечить условия, когда накопленный конденсатором заряд будет пропорционален интенсивности и времени облучения.

Детекторы описанных типов применяют, главным образом, при работе в УФ, видимой и ближней (некоторые из них — иногда и в средней) ИК областях спектра. В рентгеновской области спектра используют полупроводниковые детекторы, аналогичные фотодиодам, а, кроме того, особые типы детекторов — газоразрядные (пропорциональные) и сцинтилляционные счетчики (подробнее см. в разд. 11.3.5).

В ИК области осиовным способом детектироваиия является *термоэлектрический* (этот способ применяют и в микроволновой области). В его основе лежит преобразование энергии ИК излучения в тепловую (т. е. нагревание чувствительного элемента детектора), которая, в свою очередь, преобразуется детектором в электрический сигнал. Термоэлектрическими детекторами могут служить терморезисторы (болометры), термоэлементы (термопары) или пироэлектрики. Терморезистор — это резистор, изготовленный из материала (металлического или полупроводникового), сопротивление которого значительно изменяется при измеиении температуры. Термоэлемент представляет собой датчик температуры, включающий два контакта (спая) из разиородных электропроводящих материалов (обычно металлов или сплавов, реже полупроводников). Температура одного из контактов поддерживается постоянной. При изменении температуры другого контакта в электрической цепи возникает ЭДС. Особый тип термоэлектрических детекторов представляют собой пироэлектрические детекторы, чувствительными элементами которых служат кристаллы сегнетоэлектриков. Деформируясь при нагревании, такой кристалл генерирует на своей поверхности электрические заряды. Пироэлектрики можно использовать в широком спектральном диапазоне — от рентгеновского до микроволнового.

Еще один тип детекторов излучения — *фотохимические*, основанные на преобразовании энергии излучения в химическую. Для этой цели служит фотоэмульсия (нанесенная на фотопластинку или фотопленку) — тонкий слой желатина, в котором распределена взвесь микрокристаллов галогенида серебра. Под действием излучения они частично восстанавливаются до металлического серебра, в результате чего формируется скрытое изображение. Чтобы оно стало видимым, эмульсию следует химически обработать — проявить, а затем зафиксировать. Чем выше ин-

тенсивность излучения, попавшего на тот или иной участок эмульсии, тем темнее этот участок после химической обработки. Таким образом, интенсивность излучения можно измерить, измеряя оптическую плотность соответствующего участка эмульсии, называемую почернением.

Фотохимические детекторы — наиболее ранний тип детекторов электромагнитного излучения. Сейчас они в значительной мере вышли из употребления ввиду того, что работа с ними длительна и трудоемка. В то же время по сравнению с детекторами рассмотренных выше типов обладают и рядом преимуществ, главное из которых — возможность одновременной регистрации всего спектра. Фотоэмульсия послужила прообразом современных многоэлементных приемников излучения — электронных аналогов фотопластинки.

Самыми точными аналогами являются передающие телевизионные трубки с накоплением зарядов — видиконы. Роль фотоэмульсии в них играет фоточувствительный слой полупроводникового или сегнетоэлектрического материала, нанесенный на пластинку-мишень. По принципу действия фоточувствительный слой может быть подобен фотодиоду, фоторезистору или пироэлектрику. При облучении мишени в ее фоточувствительном слое создается распределение электрических зарядов, подобное изображению на фотопластинке. Это «изображение» считывают при помощи электронного луча, с высокой скоростью пробегающего (сканирующего) мишень.

Видиконы, как и фотопластинки, являются примерами многоэлементных детекторов с непрерывным распределением чувствительных элементов. В современных спектральных приборах широко применяются и многоэлементные приемники излучения с дискретно распределенными элементами. Они представляют собой массив из множества миниатюрных твердотельных чувствительных элементов одного из описанных выше типов (обычно фотодиодов или ПЗС), расположенных в ряд (линейные детекторы) или множество рядов (матричные детекторы). Примером могут служить матричные детекторы на основе ПЗС, применяемые в цифровых фотоаппаратах. В спектральных приборах размеры таких детекторов обычно составляют 1—1,5 см для линейных и порядка 1×1 см для матричных детекторов, а число чувствительных элементов может достигать нескольких тысяч и 10^4—10^5 соответственно. Чем больше чувствительных элементов содержит детектор, тем точнее воспроизводится спектр. В отличие от видиконов, где регистрация сигналов отдельных элементов осуществляется последовательно путем сканирования, здесь она производится одновременно и независимо. Информация от детектора в этом случае поступает параллельно по множеству каналов, поэтому детекторы описанного типа называются также многоканальными.

11.3. Атомная спектроскопия

11.3.1. Общие положения

Методы атомной спектроскопии — основные методы определения элементного состава веществ. Для массовых, быстрых, селективных и достаточно точных определений малых содержаний металлов широкое применение нашел метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Этим методом можно определять около 60—70 элементов, главным образом металлов, при их концентрациях порядка пикограммов — микрограммов на миллилитр. Однако атомно-абсорбционную спектроскопию целесообразно применять лишь для одноэлементных анализов. Для одновременного определения нескольких элементов, а также качественного (обзорного) анализа наилучшими являются методы атомно-эмиссионной и рентгеиофлуоресцентной спектроскопии. Использование различных источников атомизации позволяет определять методом атомно-эмиссионной спектроскопии как основные, так и примесные компоненты пробы, анализировать как растворы, так и твердые образцы. Эти же задачи позволяет решать и метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Он применяется главным образом для анализа твердых образцов. Важнейшим достоинством рентгенофлуоресцентной спектроскопии является то, что это неразрушающий метод анализа. Последнее исключительно важно, например, при анализе произведений искусства, археологических объектов или вещественных доказательств в криминалистике. Методы рентгеноэмиссионной, фото- и оже-электронной спектроскопии — поистине уникальные методы локального анализа и анализа поверхности твердых тел.

Сферы применення методов атомной спектроскопии очень многообразны. Это анализ объектов окружающей среды, продуктов питания, лекарственных препаратов (например, определение следов тяжелых токсичных металлов атомно-абсорбционным методом), продукции металлургической, строительной, стекольной промышленности (определение основных компонентов атомно-эмиссионным или рентгенофлуоресцентным методом), геологических образцов — в том числе в полевых условиях (с использованием портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров), уже упоминавшиеся археология и криминалистика, микроэлектронная промышленность (анализ поверхности полупроводниковых материалов методами рентгеноэмиссионной или электронной спектроскопии) и множество других областей.

Методы атомной спектроскопии основаны на переходах валентных (рис. 11.16, *а*—*в*) или внутренних (рис. 11.16, *г*—*ж*) электронов атомов из одного состояния в другое. Эти процессы в ряде случаев могут быть сопряжены с испусканием атомом одного или нескольких электронов (ио-

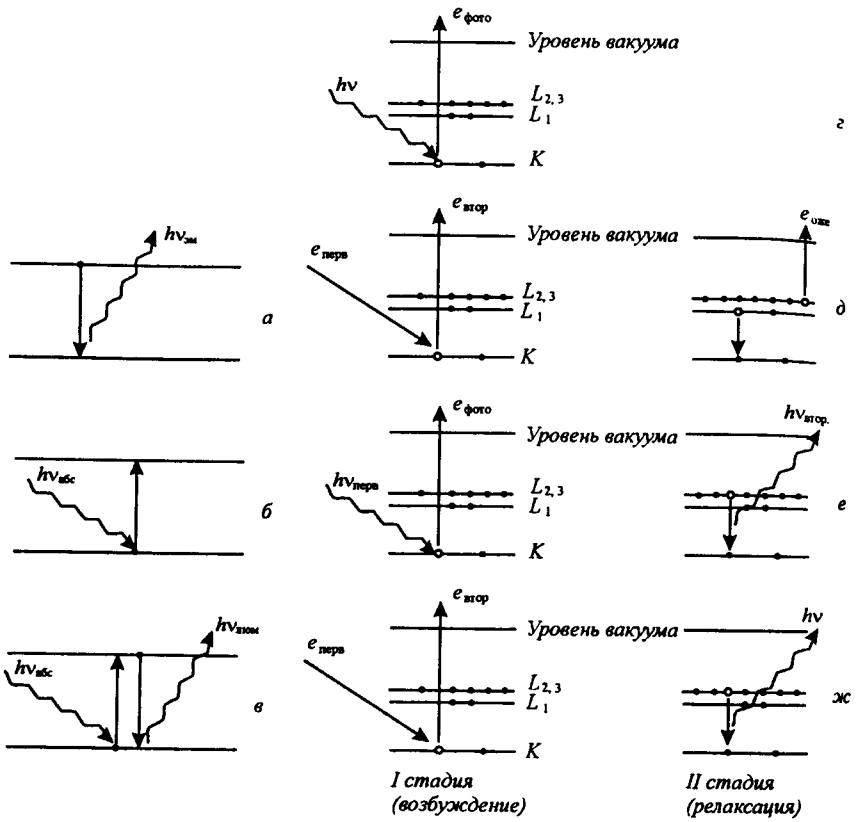


Рис. 11.16. Схемы процессов, лежащих в основе методов спектроскопии: *а* — атомно-эмиссионной; *б* — атомно-абсорбционной; *в* — атомно-флуоресцентной; *г* — рентгеновской фотоэлектронной; *д* — оже-электронной; *е* — рентгенофлуоресцентного анализа; *ж* — рентгеноэмиссионного анализа. Уровни энергии электронов: *а—в* — валентные; *г—ж* — внутренние

низацией). Поэтому в методах атомной спектроскопии возможна регистрация как *электромагнитных*, так и *электронных* спектров — распределений, соответственно, фотонов и испускаемых электронов по их энергиям.

Одна из самых замечательных особенностей атомных спектров — их линейчатая структура (разд. 11.1.4). Поэтому атомные спектры весьма информативны. Положения линий индивидуальны для каждого элемента и могут быть использованы для качественного анализа. На зависимости интенсивности спектральной линии от содержания элемента в пробе основан количественный анализ. Поскольку ширина атомных спектральных линий весьма мала, относительно мала и вероятность наложения линий различных элементов. Поэтому многие методы атомной спектроскопии

можно использовать для обнаружения и определения одновременно нескольких элементов, т. е. для многоэлементного анализа.

В зависимости от используемого диапазона длин волн электромагнитного излучения и природы соответствующих электронных переходов методы атомной спектроскопии делятся на оптические и рентгеновские.

В методах оптической спектроскопии используют излучение УФ- и видимой областей оптического диапазона. Оно соответствует изменению энергии валентных электронов. Строение уровней валентных электронов для свободных атомов и молекул совершенно различно, поэтому для получения оптических атомных спектров необходима предварительная атомизация пробы — перевод ее в газообразное атомарное состояние. Для этой цели служат атомизаторы — источники высокой температуры различной конструкции.

Переходы валентных электронов осуществляются с участием вакантных электронных орбиталей. Взаимодействие вещества с излучением оптического диапазона, как правило, не сопровождается ионизацией атомов. Поэтому для оптического диапазона характерны только методы спектроскопии электромагнитного излучения. К ним относятся методы атомно-эмиссионной (АЭС), атомно-флуоресцентной (АФС), атомно-абсорбционной (ААС) спектроскопии.

В методах рентгеновской спектроскопии используют излучение рентгеновского диапазона, соответствующее изменению энергии внутренних электронов. Структуры энергетических уровней внутренних электронов в атомарном и молекулярном состояниях очень близки. Поэтому в рентгеновских методах атомизация пробы не требуется.

Поскольку все внутренние орбитали в атомах заполнены, то переходы внутренних электронов возможны только при условии предварительного образования вакансии вследствие ионизации атома. Такая ионизация происходит под действием внешнего источника рентгеновского излучения (рис. 11.16, *г, е*) или пучка высокоэнергетических электронов (рис. 11.16, *д, ж*). Электрон, испускаемый атомом вследствие ионизации, называют фотоэлектроном или, соответственно, вторичным электроном. В результате внутриатомных электронных переходов возможна эмиссия еще одного электрона, называемого *оже-электроном* (рис. 11.16, *д*). Таким образом, взаимодействие вещества с излучением рентгеновского диапазона всегда сопровождается ионизацией атомов. Поэтому при использовании рентгеновского излучения возможна регистрация как электромагнитных, так и электронных спектров. К рентгеновским методам спектроскопии электромагнитного излучения относят рентгеноэмиссионный анализ (РЭА), рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноабсорбционный (РАА) анализ, а к методам электронной спетроскопии — рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС) и оже-электронную (ОЭС) спектроскопию.

В зависимости от физической природы процесса взаимодействия излучения с веществом методы атомной спектроскопии электромагнитного излучения (как оптического, так и рентгеновского диапазона) делят на эмиссионные и абсорбционные (см. разд. 11.1).

В оптических эмиссионных методах для получения спектра испускания необходим предварительный перевод атомов в возбужденное состояние. Для этой цели служат устройства, называемые источниками возбуждения, источники высокой температуры (для оптических методов), потоки высокоэнергетических частиц (для рентгеновских методов), электромагнитное излучение.

Эмиссионные оптические методы, в которых возбуждение атомов происходит под действием высокой температуры, называют методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). В этих методах атомизатор и источник возбуждения — одно и то же устройство, совмещающее обе функции. Если источником возбуждения служит электромагнитное излучение, методы называют флуоресцентными — атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

В абсорбционных методах возбуждение атомов не требуется, источники возбуждения отсутствуют. Классификация основных методов атомной спектроскопии приведена в табл. 11.2.

11.3.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Основы метода

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов (см. рис. 11.16, *а*). Аналитическим сигналом в АЭС служит интенсивность испускаемого излучения I. Поскольку возбуждение атомов имеет термическую природу, возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого описывается законом распределения Больцмана:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}, \qquad (11.24)$$

где N_0 — число невозбужденных атомов; g^* и g_0 — статистические веса возбужденного и невозбужденного состояния; E — энергия возбуждения; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Таким образом, при постоянной температуре число возбужденных частиц N^* прямо пропорционально числу невозбужденных частиц N_0, т. е. фактически общему числу данных атомов N в атомизаторе (поскольку в реальных условиях

Таблица 11.2. **Классификация основных методов атомной спектроскопии**

Метод	Диапазон электромагнитного излучения	Процесс	Способ		
			атомизации	возбуждения	регистрации
Атомно-эмиссионный (АЭС)	Оптический	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	Высокотемпературный	Электромагнитная
Атомно-флуоресцентный (АФС)	»	То же	»	Электромагнитное излучение (УФ-вид.)	»
Атомно-абсорбционный (ААС)	»	Абсорбция фотонов	»	Не требуется	»
Рентгеноэмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Не требуется	Поток электронов	»
Рентгенофлуоресцентный (РФА)	»	То же	»	Электромагнитное излучение (рентг.)	»
Рентгеноабсорбционный (РАА)	»	Абсорбция фотонов	»	Не требуется	»
Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электроиов до 1500 эВ	Эмиссия электронов	»	Электромагнитное излучение (рентг.)	Электронная
Оже-электронный (ОЭС)		То же	»	Поток электронов	»

атомно-эмиссионного анализа доля возбужденных частиц очень мала: $N^* \ll N_0$). В свою очередь (при заданных условиях атомизации, определяемых конструкцией и режимом работы прибора и рядом других факторов), число атомов (N) в атомизаторе пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе c. Таким образом, можно было бы ожидать, что между интенсивностью испускаемого излучения I и концентрацией определяемого элемента c наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Однако на практике условия, обеспечивающие эту зависимость, выполняются далеко не всегда. В общем случае зависимость интенсивности излучения от концентрации нелинейна и может быть описана эмпирическим уравнением

$$I = ac^b. \qquad (11.25)$$

Уравнение (11.25) называется уравнением Ломакина—Шайбе. Оно является основным количественным соотношением атомно-эмиссионного анализа.

Коэффициент a в уравнении (11.25) является сугубо эмпирической величиной, зависящей от условий процесса. Поэтому в АЭС решающее значение имеет правильный выбор условий атомизации и измерения аналитического сигнала, включая градуировку по образцам сравнения.

Атомизаторы

Основные типы источников атомизации и возбуждения, применяемых в АЭС, приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3. **Осиовиые типы атомизаторов в АЭС**

Тип источника атомнзации	T, °С	Состояние пробы	c_{min}, % масс.	s_r
Пламя	1500—3000	Раствор	10^{-7}—10^{-2}	0,01—0,05
Электрическая дуга	3000—7000	Твердая	10^{-4}—10^{-2}	0,1—0,2
Электрическая искра	~10000—12000	Твердая	10^{-3}—10^{-1}	0,05—0,10
Индуктивно связанная плазма (ИСП)	6000—10000	Раствор	10^{-8}—10^{-2}	0,01—0,05

Важнейшей характеристикой любого атомизатора является его температура. От температуры атомизации в решающей мере зависит физико-

химическое состояние анализируемого вещества и в конечном счете величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики. Как видно из табл. 11.3, атомизаторы, используемые в АЭС, значительно различаются по своей температуре.

Пламя. Вариант АЭС с атомизацией в пламени называют методом *эмиссионной фотометрии пламени.*

Конструктивно пламенный атомизатор для АЭС представляет собой горелку (рис. 11.17). Анализируемую пробу (раствор) подают в пламя, распыляя с помощью форсунки.

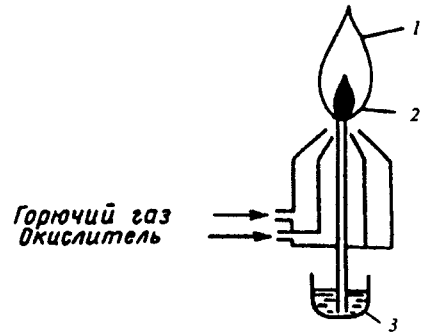


Рис. 11.17. Схема пламенного атомизатора для атомно-эмнссионной спектроскопии:
1 — пламя; *2* — распыленная проба; *3* — проба

Пламя состоит из двух основных зон (рис. 11.18) (восстановительной *1* и окислительной *3*). В восстановительной зоне протекают первичные реакции термической диссоциации и сгорания (неполного) компонентов горючей смеси. Эта зона, а также внутренний конус *2*, отделяющий восстановительную зону от окислительной, содержат много возбужденных молекул и свободных радикалов (C_2, CN, CO и др.), интенсивно излучающих свет практически во всем УФ-видимом диапазоне (в частности, характерная голубая окраска внутреннего конуса пламени обусловлена излучением возбужденных радикалов CN). Это излучение накладывается на линии испускания возбужденных атомов. Поэтому восстановительную зону пламени для аналитических целей не используют. В окислительной зоне пламени происходят реакции полного сгорания компонентов смеси с образованием H_2O и CO_2. Эта зона интенсивно излучает в ИК-области и мало — в УФ- и видимой областях, поэтому именно ее используют для аналитических целей. Температуру, состав и

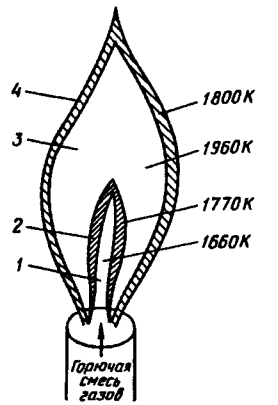


Рис. 11.18. Распределение температуры по зонам пламени смеси светильного газа с воздухом:
1 — восстановительная зона; *2* — внутренний конус; *3* — окислительная зона; *4* — внешний коиус

окислительно-восстановительные свойства пламени можно в определенных пределах регулировать, варьируя соотношение горючего газа и окислителя в смеси. Этот прием часто используют для выбора оптимальных условий атомизации и устранения физико-химических помех.

Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения, используемый в АЭС. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может составлять от 1500 (светильный газ — воздух) до 3000 °С (C_2H_2 — N_2O). Такие температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов, в первую очередь щелочных и щелочно-земельных (Ca, Sr, Ba) металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных (пределы обнаружения до 10^{-7} % масс.). Для большинства других элементов пределы обнаружения на несколько порядков выше.

Важное достоинство пламени как источника атомизации — высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений ($s_r \sim 0{,}01 - 0{,}05$).

Электрическая дуга. В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Дуговой атомизатор представляет собой пару электродов (чаще всего угольных), между которыми пропускают электрический разряд (рис. 11.19). Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. Таким образом, дуговой разряд наиболее удобен для анализа твердых проб. Для анализа растворов пробу, как правило, предварительно выпаривают вместе с инертным порошкообразным материалом (коллектором), а затем помещают в углубление электрода. Если анализируемая проба — металл (сплав), то она непосредственно служит нижним электродом.

Температура дугового разряда существенно выше, чем температура пламени (3000—7000 °С). Таких температур вполне достаточно для эффективной атомизации и возбуждения большинства элементов (кроме наиболее трудно возбудимых неметаллов — таких, как галогены). Поэтому для большинства элементов пределы обнаружения в дуговом разряде на один-два порядка ниже, чем в пламени, и в среднем составляют 10^{-4}—10^{-2} % масс. Для дуги переменного тока температура несколько выше, чем для дуги постоянного тока.

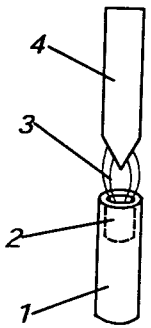


Рис. 11.19. Схема дугового (искрового) атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:
1 — нижний электрод; *2* — углубление для пробы; *3* — зона электрического разряда; *4* — верхний электрод

Дуговые атомизаторы (особенно постоянного тока), в отличие от пламенных, не отличаются высокой стабильностью режима работы. Поэтому воспроизводимость результатов невелика: $s_r \sim 0{,}1 - 0{,}2$. Однако для полуколичественных определений такая воспроизводимость вполне достаточна. Одна из наиболее важных областей применения дуговых атомизаторов — это качественный анализ на основе обзорного спектра. Для этой цели дуговые атомизаторы обладают наилучшими характеристиками.

Электрическая искра. Искровой атомизатор устроен точно так же, как и дуговой. Как правило, в спектральных приборах для генерации дугового и искрового разрядов используют одно и то же устройство, а выбор типа разряда осуществляется простым переключением электрической схемы. Как и дуговой, искровой атомизатор предназначен в первую очередь для анализа твердых образцов (иногда вводят жидкие пробы в виде аэрозоля непосредственно в разрядный промежуток между электродами).

Особенность искрового атомизатора — отсутствие термодинамического равновесия между находящимися в нем частицами. Поэтому говорить в целом о температуре искрового разряда достаточно сложно. Его эффективная температура атомизации достигает около 10000 °С. Этого достаточно для возбуждения даже наиболее трудновозбудимых элементов (галогены).

Искровой разряд существенно стабильнее дугового, и воспроизводимость результатов выше ($s_r \sim 0{,}05 - 0{,}1$).

Индуктивно связанная плазма. Это самый современный источник атомизации, обладающий по целому ряду показателей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Атомизатор с ИСП представляет собой плазменную горелку особой конструкции (рис. 11.20), состоящую из трех концентрических кварцевых тру-

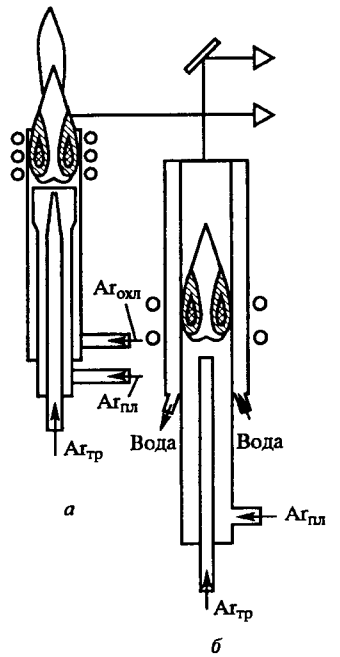


Рис. 11.20. Схема атомизатора с ИСП:
а — горелка, охлаждаемая потоком газа; *б* — водоохлаждаемая горелка. Стрелка — направление наблюдения

бок. В них с большой скоростью подают потоки особо чистого аргона. Самый внутренний поток служит для впрыскивания раствора пробы, средний является плазмообразующим, а внешний служит для охлаждения плазмы; расход аргона в этом потоке особенно велик (10—20 л/мин). Аргоновая плазма инициируется (поджигается) искровым разрядом, а затем стабилизируется с помощью высокочастотной индуктивной катушки, окружающей верхнюю часть горелки. При этом возникает сильный кольцевой ток заряженных частиц, находящихся в плазме (ионов Ar^+ и свободных электронов). Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000—10000 °С.

Метод ИСП—АЭС характеризуется универсальностью (при столь высоких температурах возбуждается большинство элементов), высокой чувствительностью ($c_{min} = 10^{-8} - 10^{-2}$ % масс. для различных элементов), хорошей воспроизводимостью ($s_r \sim 0{,}01 - 0{,}05$) и широким диапазоном определяемых концентраций. Основной фактор, сдерживающий применение ИСП в аналитической практике, — высокая стоимость оборудования и расходуемых материалов (аргона высокой чистоты).

Спектральные помехи

Как отмечено ранее, зависимость между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента в пробе в общем случае является нелинейной [см. уравнение (11.25)]. Это обусловлено причинами различной природы. Одни из них связаны со взаимодействием вещества с излучением (*спектральные помехи*), другие — со взаимодействием веществ между собой, низкой эффективностью распыления, неполным испарением пробы и другими физическими и химическими причинами (*физико-химические помехи*).

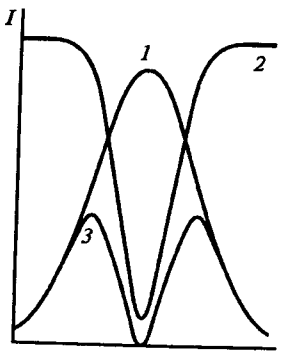


Рис. 11.21. Схема самообращения спектральной линии:

1 — исходный профиль линии испускания; *2* — профиль линии поглощения; *3* — самообращенная линия

Самопоглощение. Типичным примером спектральных помех в АЭС может служить самопоглощение — явление, которое в той или иной мере наблюдается в любых эмиссионных методах анализа. Сущность его состоит в том, что часть излучения возбужденных атомов может поглотиться невозбужденными атомами того же элемента, находящимися в периферийной части атомизатора. В результате регистрируемая интенсивность уменьшится. Поскольку в периферийной части атомизатора температура обычно значительно ниже, чем в центральной, то в силу меньшего доплеровского уширения (см. разд. 11.1.3) ширина атомной линии поглощения в этом случае меньше, чем ширина линии испускания. Поэтому наиболее интенсивно будет поглощаться часть излучения вблизи максимума линии. Это может привести к самообращению линии испускания — ее кажущемуся расщеплению на две линии (рис. 11.21).

Степень самопоглощения, очевидно, возрастает с увеличением концентрации атомного пара. Это приводит к нарушению линейной зависимости I от c в области высоких концентраций (рис. 11.22, *а*). Самопоглощение — главная причина, обусловливающая нелинейный характер зависимости интенсивности излучения от концентрации элемента, описываемой уравнением Ломакина—Шайбе (11.25).

Параметр b в уравнении Ломакина—Шайбе характеризует степень самопоглощения. Его величина зависит от концентрации элемента. В области малых концентраций самопоглощение мало, $b \approx 1$, и уравнение (11.25) превращается в линейное:

$$I = ac. \qquad (11.26)$$

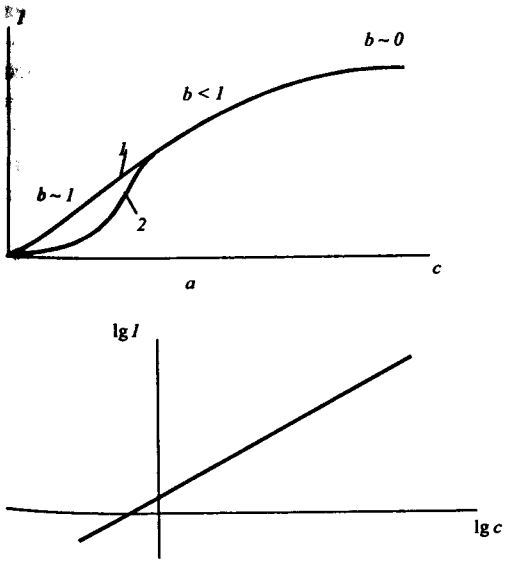


Рис. 11.22. Зависимость интенсивности эмиссионной спектральной линии от концентрации определяемого элемента (*а*): *1* — без учета ионизации; *2* — с учетом ионизации; и в билогарифмических координатах (*б*)

С ростом концентрации параметр b непрерывно изменяется от 1 до 0. Однако при работе в достаточно узком концентрационном диапазоне величину b можно считать практически постоянной. В этом случае зависимость интенсивности от концентрации в билогарифмических координатах

$$\lg I = \lg a + b \lg c \qquad (11.27)$$

близка к прямолинейной даже в том случае, когда $b < 1$ (рис. 11.22, *б*). Переход к билогарифмическим координатам позволяет использовать для аналитических целей и нелинейный участок зависимости I от c.

Степень поглощения во многом определяется гео-

метрией атомизатора. Для источников ИСП самопоглощение значительно меньше, чем для любых других атомизатров.

Излучение и поглощение фона. Наряду со свободными атомами в атомизаторе присутствуют и многоатомные частицы — молекулы, свободные радикалы. При высокой температуре они, как и атомы, могут возбуждаться и испускать излучение в оптическом диапазоне. Это излучение (а также излучение раскаленных макроскопических частиц, которые тоже могут присутствовать в атомизаторе) называется *фоновым*. В частности, при использовании дуговой или искровой атомизации с угольными электродами возникает интенсивное фоновое излучение молекул CN в области 360—460 нм. При возникновении интенсивных фоновых помех использовать соответствующую область спектра в аналитических целях невозможно. Если же излучение фона не очень велико, его влияние можно скомпенсировать. Для этого измеряют интенсивность фонового излучения при длине волны в непосредственной близости от изучаемой спектральной линии и вычитают ее из интенсивности спектральной линии.

Мешающее влияние оказывает и поглощение фоном части излучения, испускаемого возбужденными атомами (сравните с явлением самопоглощения).

Наложеиие атомных спектральных линий. Спектр испускания каждого элемента состоит из большого числа линий, отвечающих различным переходам из возбужденных состояний в состояния с меньшей энергией. Число таких линий может измеряться тысячами (например, для железа, урана). Поэтому в АЭС достаточно высока вероятность наложения спектральных линий различных элементов друг на друга. В этих случаях для анализа необходимо использовать линии спектра, свободные от наложений.

При повышении температуры атомные эмиссионные спектры усложняются, поскольку в них проявляются новые линии, связанные с переходами из высших возбужденных состояний, а также линии возбужденных ионов. Расшифровку спектров, полученных при высоких температурах (ИСП, искра), часто необходимо проводить компьютерными методами.

С метрологической точки зрения спектральные помехи многих типов — например, наложение спектральных линий, — имеют аддитивный характер, т. е. вклады в общий аналитический сигнал, вносимые определяемым и посторонним компонентами, суммируются. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе способа градуировки в количественном анализе.

Физико-химические помехи

Общую схему процессов, происходящих с веществом в атомизаторе при высокой температуре, можно представить следующим образом:

$$MX_{(тв,ж)} \overset{1}{\rightleftharpoons} MX_{(г)} \overset{2}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{3\uparrow\downarrow \\ M^*}}{M} + X \overset{4}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{5\uparrow\downarrow \\ (M^+)^*}}{M^+} \overset{6}{\rightleftharpoons} M^{2+} \rightleftharpoons ..., \quad (11.28)$$

где M — определяемый элемент; M^* — возбужденное состояние.

В атомизаторе проба, исходно находящаяся в твердом или жидком состоянии, испаряется (стадия *1*)*. Затем атомизируется (стадия *2*). Свободные атомы M участвуют далее в двух независимых параллельных процессах: возбуждении (стадия *3*) и ионизации (стадия 4); образующиеся при этом ионы M^+ также могут возбуждаться (стадия *5*) или ионизироваться далее (стадия *6*).

Таким образом, вещество в атомизаторе находится в большом числе форм, из которых аналитический сигнал формируют лишь возбужденные одноатомные частицы. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению аналитического сигнала.

Рассмотрим основные физические и химические факторы, влияющие на концентрацию возбужденных частиц в атомизаторе.

Температура атомизатора непосредственно влияет на величину аналитического сигнала в АЭС, поскольку от температуры, в соответствии с уравнением Больцмана (11.24), зависит доля возбужденных частиц. Эта зависимость выражена достаточно резко (рис. 11.23). Помимо этого, температура влияет на величину аналитического сигнала и опосредованно, поскольку от нее зависят полнота атомизации пробы и степень ионизации определяемого элемента.

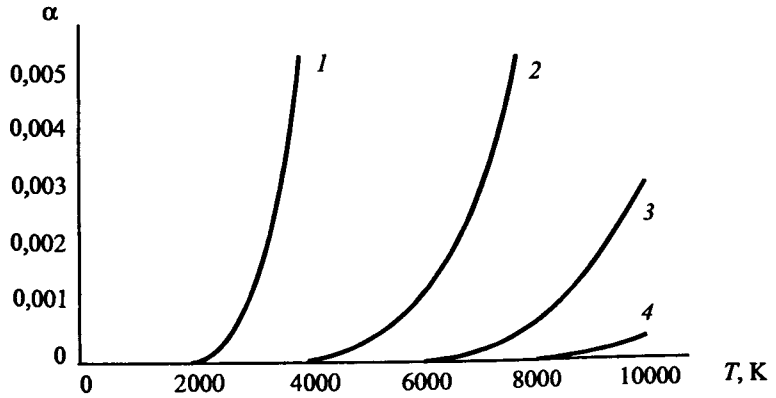


Рис. 11.23. Зависимость доли возбужденных атомов от температуры (в скобках — длина волны соответствующей спектральной линии, нм):
1 — Li (670,5); *2* — Cu (324,8); *3* — Fe (248,3); *4* — P (177,5)

* Если анализируемое вещество находится в растворе, то его испареиию предшествует стадия испареиия растворителя (на схеме ие показана).

Полнота испарения и атомизации пробы. Как испарение [см. уравнение (11.28), стадия 1], так и атомизация (стадия 2) являются эндотермическими процессами, поэтому их протеканию благоприятствует повышение температуры. Неполное испарение и атомизация могут серьезно повлиять на результаты анализа при использовании пламенных атомизаторов. Температура в них относительно невысока, а проба подается в виде раствора с большой скоростью и, следовательно, находится в атомизаторе весьма незначительное время. Степень атомизации вещества в пламени зависит от конструкции атомизатора (в первую очередь — распыляющей форсунки) и режима его работы, но, как правило, никогда не превышает нескольких процентов от общего содержания определяемого компонента. Атомизацию можно увеличить введением в распыляемый раствор специальных добавок (например, поверхностно-активных веществ), уменьшающих вязкость и поверхностное натяжение раствора и тем самым способствующих его диспергированию. При использовании электроразрядных атомизаторов (дуга, искра), предназначенных для анализа твердых образцов, степень атомизации сильно зависит от физического состояния пробы. Например, при анализе образцов сплава и минерала с одинаковым содержанием меди в одинаковых условиях интенсивность испускания линий меди может быть различной.

Неполнота испарения и атомизации представляет собой серьезную проблему, если определяемый элемент склонен к образованию труднолетучих или труднодиссоциирующих (термически устойчивых) соединений. В этих случаях степень атомизации и, следовательно, интенсивность испускания может сильно зависеть от валового состава пробы (*матричные эффекты*) — как катионного, так и анионного (*катионный и анионный эффекты*). Например, при прочих равных условиях интенсивность линий испускания кальция для хлоридных растворов выше, чем для фосфатных, поскольку в последних кальций образует термически устойчивые фосфаты. Если в растворе, содержащем кальций, присутствует алюминий, интенсивность испускания атомов кальция также снижается ввиду образования смешанных оксидов кальция и алюмиия.

Ионизация. Процесс ионизации [уравнение (11.28), стадия 4] конкурирует с процессом возбуждения (стадия 3) и, таким образом, также снижает величину аналитического сигнала. Этот эффект выражен особенно сильно для легкоионизирующихся элементов — Na, K, Ca и др. Ионизация — тоже эндотермический процесс, поэтому степень ионизации возрастает при увеличении температуры.

Физико-химические помехи в АЭС могут вызвать снижение чувствительности определения, ухудшение правильности и воспроизводимости результатов, а также нарушение линейности градуировочной зависимости. Действительно, равновесия атомизации

$$MX = M + X$$

и ионизации

$$M = M^+ + e$$

представляют собой равновесия ассоциации—диссоциации, положение которых зависит от общей концентрации вещества. При увеличении концентрации возрастает доля недиссоциированных частиц, при уменьшении — доля ионов. Из-за высокой степени ионизации в области малых концентраций градуировочные графики в АЭС могут иметь S-образную форму (см. рис. 11.22, кривая 2).

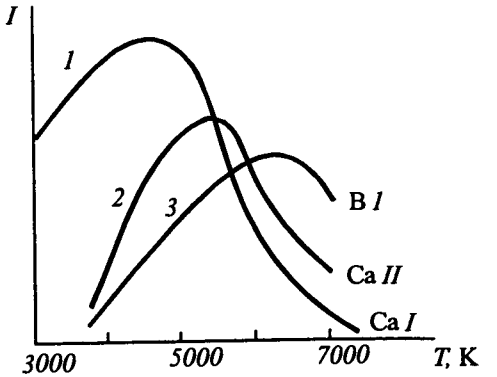


Рис. 11.24. Зависимость интеисивности спектральных линий от температуры атомизатора: *1* — Ca *I*; *2* — Ca *II*; *3* — B *I* (*I* — линии нейтральиых атомов; *II* — однократно ионизнрованных атомов)

Основными приемами подавления физико-химических помех служат изменение температуры атомизатора и использование спектроскопических буферов. При анализе твердых образцов с использованием электроразрядных атомизаторов, кроме того, применяют специфические приемы предварительного удаления мешающих компонентов, называемые обжигом или обыскриванием.

Температура атомизатора. Увеличение температуры благоприятствует атомизации и возбуждению атомов, но в то же время увеличивает степень их ионизации. Поэтому для каждого элемента существует своя оптимальная температура атомизации в АЭС (рис. 11.24). Чем легче атомизируется, возбуждается и ионизируется определяемый элемент, тем ниже должна быть температура атомизатора. Так, для определения кальция оптимальная температура атомизации существенно ниже, чем для определения бора (ср. кривые 1 и 3, рис. 11.24). При использовании линий испускания возбужденных ионов требуется значительно более высокая температура, чем в случае нейтральных атомов (ср. кривые 1 и 2, рис 11.24). В ряде случаев подобные температуры для атомизатора данного типа могут быть технически недостижимы, и определение элемента по линиям ионов становится невозможным. Например, пламенно-фотометрическое определение элементов возможно только с использованием линий нейтральных атомов.

Модификаторы матрицы — это вещества, специально добавляемые к пробе для смещения физико-химических равновесий в газовой фазе, изменения состава или физических свойств образца либо среды атомизатора, стабилизации ее параметров с целью увеличения концентрации свободных атомов в атомизаторе и, соответственно, увеличения аналити-

ческого сигнала. В зависимости от механизма действия модификаторов матрицы (которые очень разнообразны) их называют буферами, носителями, плавнями, освобождающими добавками и т. д. (общепринятой классификации и терминологии не существует). Вот лишь некоторые примеры, иллюстрирующие различные функции модификаторов матрицы.

Для увеличения степени атомизации трудно диссоциирующих оксидов Si, Al, Ba, Ti и других к пробе часто добавляют соединения лантана, образующего в газовой фазе весьма прочные оксиды

$$MO + La = LaO + M$$

и тем самым способствующие атомизации элемента М. Добавление летучих солей аммония, например NH_4Cl, также часто улучшает атомизацию, но уже по совершенно другой причине: соли аммония, превращаясь при нагревании в газообразные продукты, способствуют более тонкому диспергированию вещества пробы и тем самым облегчают ее испарение. Для уменьшения степени ионизации легко ионизирующихся элементов добавляют соединение элемента (например, калия), ионизирующегося еще легче, чем определяемый. За счет его ионизации возрастает концентрация электронов в газовой фазе, и ионизация определяемого элемента М подавляется:

$$K = K^+ + e; \quad M^+ + e = M$$

Вещества, стабилизирующие физические параметры среды атомизатора (температура, вязкость и др.) называют *спектроскопическими буферами*. Например, только что упоминавшиеся соли щелочных металлов играют также роль спектроскопического буфера, поддерживая на постоянном уровне температуру дугового или искрового разряда. Дополнительная энергия, подводимая к атомизатору, в этом случае расходуется не на повышение его температуры, а на испарение, диссоциацию и ионизацию вещества-буфера.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают всех возможных механизмов действия модификаторов матрицы в атомно-эмиссионном анализе. Очень часто одно и то же вещество действует одновременно по нескольким механизмам, многие из которых окончательно не выяснены.

Обжиг, обыскривание. Это специальные приемы подавлеиия матричных эффектов, широко применяемые при анализе твердых образцов с использованием электроразрядных атомизаторов. В случае дугового разряда этот прием называется обжигом, в случае искрового — обыскриванием.

Сущность обжига и обыскривания состоит в предварительном (до регистрации спектра) кратковременном пропускании соответствующего электрического разряда через анализируемый образец. При этом из пробы удаляются мешающие компоненты, более летучие, чем определяемый

(например, углерод, фосфор, сера — при анализе сталей). В результате матричные эффекты существенно уменьшаются, а правильность результатов улучшается.

Таким образом, степень физико-химических помех в АЭС сильно зависит от способа и условий атомизации, а также физического состояния и валового состава пробы. Источником, наиболее свободным от физико-химических помех, является ИСП, в которой проба изолирована от окружающей среды инертным газом — аргоном. Межэлементные влияния компонентов пробы в ИСП также малы ввиду высокой температуры, благоприятствующей распаду любых многоатомных частиц; мала и степень ионизации вследствие высокой концентрации свободных электронов в аргоновой плазме.

С метрологической точки зрения физико-химические помехи являются, как правило, мультипликативными (пропорциональными). Это означает, что мешающие факторы не вносят собственного вклада в величину аналитического сигнала, однако пропорционально изменяют (как правило — уменьшают) ее, т. е. влияют на величину коэффициента чувствительности a [см. уравнение (11.26)]. Эффективным приемом подавления такого рода помех служит метод добавок (см. гл. 2).

Метрологические характеристики и аналитические возможности атомно-эмиссионного метода

Чувствительиость. Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах (см. табл. 11.2). Для легковозбудимых и легкоионизирующихся элементов (щелочные и большинство щелочноземельных металлов) наилучшим источником атомизации является пламя (c_{min} до 10^{-7} % масс.). Для большинства других элементов наивысшая чувствительность достигается при использовании ИСП (до 10^{-8} % масс.). Традиционные источники атомизации — дуга и искра — наименее чувствительны. Высокие пределы обнаружения в искровом разряде (на 1—2 порядка выше, чем в дуговом) обусловлены тем, что он происходит в весьма малой области пространства (значительно меньшей, чем дуговой). Соответственно, мало и количество испаряемой пробы.

Диапазон определяемых содержаний. Верхние границы определяемых содержаний в АЭС лимитируются главным образом самопоглощением и связанным с ним нарушением линейности градуировочной характеристики. В зависимости от содержания элемента для его определения можно использовать линии разной интенсивности. При наличии самопоглощения можно в достаточно узком интервале концентраций линеаризовать градуировочную характеристику путем перехода к билога-

рифмическим координатам (см. рис. 11.22, *б*). Таким образом, диапазон определяемых концентраций в АЭС состоит обычно из нескольких отдельных поддиапазонов, каждый из которых перекрывает не более 1 порядка, а все вместе — 2—3 порядка. Разительный контраст и здесь являет собой метод с использованием ИСП, для которого самопоглощение крайне незначительно, а «единый» диапазон линейности может достигать 4—5 порядков величин концентрации.

Воспроизводимость. В АЭС аналитический сигнал пропорционален заселенности возбужденного состояния атомов и поэтому весьма чувствителен к флуктуациям температуры. Для наиболее стабильных источников атомизации (пламя, ИСП) величины s_r составляют 0,01—0,05, что является хорошей воспроизводимостью для инструментальных методов анализа. Однако для искрового и особенно дугового разрядов воспроизводимость существенно хуже (s_r 0,05—0,1 и 0,1—0,2, соответственно).

Для улучшения воспроизводимости в АЭС широко применяют метод *внутреннего стандарта*. Внутренний стандарт в АЭС представляет собой компонент, содержание которого во всех образцах, применяемых для градуировки, а также в анализируемом образце, одинаково. Чаще всего это компонент основы (содержание которого во всех образцах можно приближенно считать равным 100%; например, при анализе сталей внутренний стандарт — железо). При отсутствии подходящего компонента внутренний стандарт во все образцы вводят специально. Сущность метода внутреннего стандарта в том, что в качестве аналитического сигнала вместо абсолютной интенсивности линии определяемого элемента используют отношение I/I_0 двух одновременно измеряемых интенсивностей линий — определяемого элемента (I) и внутреннего стандарта (I_0). Такая пара линий называется *гомологической*. Если колебания температуры (а также других условий анализа) влияют на величины I и I_0 в равной степени, то при вычислении отношения I/I_0 эти влияния взаимно компенсируются (релятивизация; см. гл. 2), и воспроизводимость результатов значительно улучшается.

При выборе гомологической пары линий существенно, чтобы они были достаточно близки как по энергиям (длинам волн: $\Delta\lambda \leqslant 10$ нм), так и по интенсивностям (различались не более чем в 10 раз). Близость по энергиям необходима, чтобы колебания температуры сказывались на интенсивностях обеих линий в равной мере (т. е. чтобы отношение I/I_0 как можно меньше зависело от температуры). Действительно, из уравнения Больцмана (11.24) следует, что отношение I/I_0 пропорционально $e^{-\frac{E-E_0}{kT}}$. Эта величина тем меньше зависит от температуры, чем меньше разность $(E-E_0)$.

Качественный анализ. Атомно-эмиссионный метод позволяет одновременно зарегистрировать множество линий испускания. Поэтому АЭС является *многоэлементным* методом анализа. Это важнейшее достоинство метода позволяет успешно использовать его для идентификации элементов, содержащихся в пробе, для *качественного* анализа.

Из традиционных источников атомизации наиболее подходящим для качественного анализа является дуговой разряд. С одной стороны, температура дуги достаточна для атомизации и возбуждения большинства элементов. С другой стороны, поскольку температура дуги ниже, чем, например, искры или ИСП, то дуговые спектры существенно беднее линиями, что облегчает идентификацию. Основной недостаток дугового разряда — низкая стабильность — применительно к качественному анализу не играет существенной роли, поскольку для идентификации используют положение (длину волны) линии в спектре, а не ее интенсивность.

Для идентификации элементов используют в первую очередь наиболее интенсивные, так называемые «последние» линии (название связано с тем, что при уменьшении концентрации элемента эти линии исчезают в последнюю очередь). Чтобы идентификация была надежной, в спектре необходимо обнаружить несколько линий одного и того же элемента.

Количественный анализ. При количественном анализе методом АЭС можно использовать все основные способы градуировки — внешних стандартов (градуировочного графика), внутреннего стандарта и метод добавок. Целесообразность применения каждого способа зависит от характера возможных помех и природы анализируемого объекта. Так, метод добавок позволяет эффективно устранить косвенные мультипликативные погрешности, вызываемые главным образом физико-химическими помехами, однако против аддитивных спектральных помех — таких, как наложение спектральных линий, — он бессилен. Следует в то же время иметь в виду, что метод добавок легко реализуем технически только при анализе растворов (атомизаторы — главным образом пламя, ИСП), но не твердых проб (дуговой, искровой разряды). В любом случае при построении градуировочной зависимости следует стремиться к тому, чтобы все образцы, используемые для градуировки, были максимально адекватны анализируемому — как по валовому химическому составу, так и по физическому состоянию (последнее особо важно при анализе твердых проб).

Способы монохроматизации и регистрации спектров

Способы разложения излучения в спектр в АЭС тесно связаны со способами регистрации спектра.

Основные способы регистрации спектров в АЭС — *фотоэлектрический* и *фотохимический* (фотографический). Для массовых полуколиче-

ственных анализов используют приборы с визуальной регистрацией спектров (стилоскопы). Детекторами для фотоэлектрической регистрации служат фотоэлектрические преобразователи (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). Наиболее распространенные фотохимические детекторы — это фотопластинки или фотопленки. В этом случае интенсивность светового потока определяет величину почернения (оптической плотности) изображения спектральной линии на пластинке (пленке). Величину почернения измеряют фотометрическим методом.

В АЭС применяют одно- и многоканальные способы регистрации спектров. Для разложения излучения пробы в спектр в АЭС используют моно- и полихроматоры. Как правило, атомно-эмиссионные спектры весьма богаты линиями, поэтому необходимо использование моно- и полихроматоров достаточно высокого разрешения. При пламенной атомизации ввиду малого числа наблюдаемых в этих условиях эмиссионных линий можно использовать и светофильтры.

11.3.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Основы метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами (см. рис. 11.16, *б*). Таким образом, в ААС, как и в АЭС, необходима предварительная атомизация пробы. Однако если в АЭС аналитический сигнал формируют возбужденные атомы, то в ААС — невозбужденные. Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения (см. разд. 11.1.5) пропорциональна концентрации поглощающих частиц ($c_{ат}$) — атомов определяемого элемента в атомизаторе:

$$A = k_{ат} l c_{ат}, \qquad (11.29)$$

где $k_{ат}$ — коэффициент поглощения света свободными атомами; l — длина оптического пути (толщина слоя атомного пара).

При постоянных условиях атомизации и заданном режиме работы прибора концентрация атомов в атомизаторе $c_{ат}$ прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе (c). Таким образом, можно записать:

$$A = klc, \qquad (11.30)$$

где k — коэффициент, включающий в себя как собственно коэффициент поглощения $k_{ат}$, так и коэффициент перехода от $c_{ат}$ к c. Как и в АЭС, коэффициент пропорциональности k является сугубо эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем (градуировка).

Атомизаторы

В ААС, в отличие от АЭС, роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, но не в возбуждении атомов. Поэтому рабочий диапазон температур в ААС (около 800—3000 °С) в целом существенно ниже, чем в АЭС. Основные типы источников атомизации, применяемые в АЭС, — это пламена и электротермические (непламенные) атомизаторы.

Пламя. Пламенный атомизатор для ААС, как и для АЭС, представляет собой горелку. Однако конструкции атомизаторов в АЭС и ААС различаются. В ААС используют, как правило, различные варианты щелевых горелок (рис. 11.25), в которых пламя имеет форму вытянутой уз-

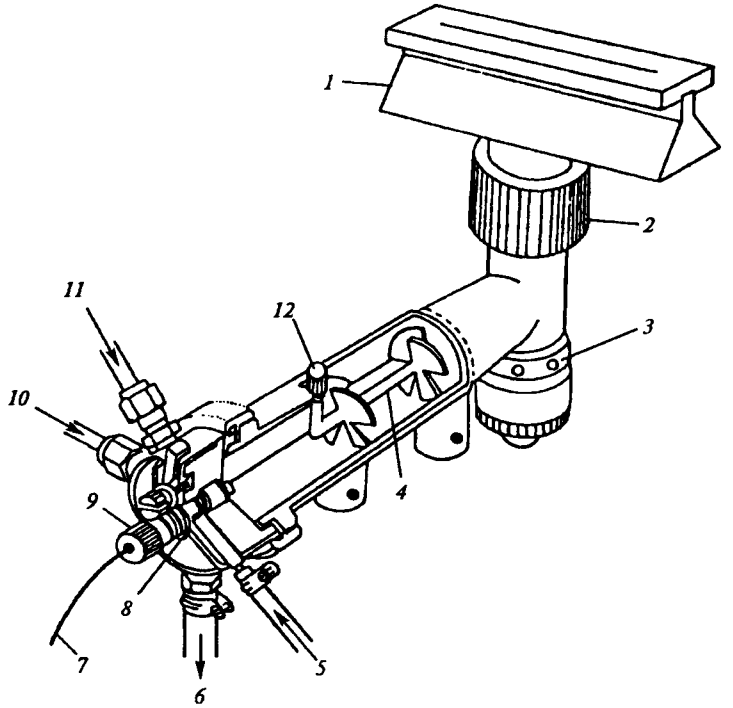


Рис. 11.25. Горелка камерного типа со щелевой насадкой:
1 — насадка горелки; *2* — запорное кольцо насадки горелки; *3* — отверстие для уравнивания давления; *4* — крыльчатка; *5* — окислитель — распыляющий газ; *6* — сток; *7* — капилляр для ввода пробы; *8* — распылитель; *9* — регулировка распылителя; *10* — топливо; *11* — дополнительный окислитель; *12* — стопорный винт крыльчатки

кой щели. Тем самым обеспечивается большая длина оптического пути и, в соответствии с уравнением (11.30), увеличение аналитического сигнала.

В ААС наиболее распространены следующие составы горючих смесей: светильный газ — воздух (1500—1800 °С); ацетилен — воздух (2200—2300 °С); ацетилен — закись азота (2700—2950 °С).

Важнейшее достоинство пламенных атомизаторов — высокая стабильность режима работы. Основной недостаток — низкая эффективность атомизации, связанная с тем, что проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью и, таким образом, находится в условиях высокой температуры весьма малое время.

Электротермические атомизаторы. Способ электротермической атомизации (ЭТА) в ААС изобретен Б.В. Львовым (1959—1960) и в дальнейшем неоднократно совершенствовался. В настоящее время наиболее распространенной конструкцией электротермических атомизаторов является небольшая трубка (длина несколько сантиметров, внутренний диаметр до 1 см), обычно графитовая, нагреваемая электрическим током большой силы (рис. 11.26). В верхней части трубки имеется небольшое отверстие для ввода пробы. Жидкие пробы вводят микрошприцем, возможен анализ и твердых проб. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу инертного газа — обычно аргона высокой чистоты.

Электротермическая атомизация имеет много преимуществ перед пламенной. Главное из них — значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации. Оно связано, во-первых, с тем, что проба находится в атомизаторе продолжительное время, а, во-вторых, с восстановительными свойствами материала атомизатора — графита, облегчающими диссоциацию устойчивых оксидов многих элементов. Кроме того, резко сокращается объем пробы, необходимый для анализа (для пламенной атомизации это несколько миллилитров, а для ЭТА — одна капля раствора, 5—50 мкл) и, как следствие, чувствительность дополнительно повышается. Помимо этого, становится возможно вести измерения в вакуумной УФ-области (ниже 186 нм), в которой находятся интенсивные линии поглощения ряда неметаллов (фосфор, мышьяк). При пламенной атомизации это невозможно из-за интенсивного светопоглощения атмосферного кислорода в этой области спектра. Наконец, в случае ЭТА можно непрерывно изменять температуру атомизатора в пределах 20–2700 °С, меняя силу тока нагрева.

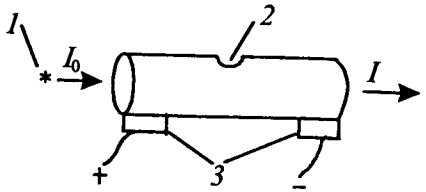


Рис. 11.26. Схема электротермического атомизатора для атомно-абсорбциоиной спектроскопии:
1 — источник излучения; *2* — отверстие для ввода пробы; *3* — электрические контакты

В ААС принципиально новым моментом по сравнению с АЭС является наличие в приборе источников внешнего излучения. Главное требование, предъявляемое к ним, — высокая степень *монохроматичности* излучения, обусловленная узкополосной структурой атомных спектров поглощения (ширина линий порядка 10^{-3}—10^{-2} нм).

В настоящее время в ААС в качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы — *лампы с полым катодом* и *безэлектродные разрядные лампы*. Они являются источниками линейчатых спектров.

Лампа с полым катодом (рис. 11.27) представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода — катод и анод. Катод имеет форму чаши и изготовляются из чистого металла. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там эти атомы возбуждаются и испускают излучение, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом — это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-наполнителя). Из него с помощью обычного дифракционного монохроматора можно выделить одну (обычно наиболее интенсивную) линию и использовать ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

Безэлектродные разрядные лампы также представляют газоразрядные источники излучение. В такой лампе содержится небольшое количество чистого вещества (или его летучего легкодиссоциирующего соединения), которое переводится в атомный пар и возбуждается под действием микроволнового поля. Безэлектродные разрядные лампы изготовляют главным образом для определения неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Rb, Cs).

Серьезный недостаток разрядных ламп — их «узкая специализация»: каждая лампа пригодна для определения только одного элемента. Существуют, правда, и многоэлементные лампы, в которых катод изготовлен из смеси (сплава) нескольких элементов, но у них эксплуатационные характеристики, как правило, хуже, чем у одноэлементных. По-

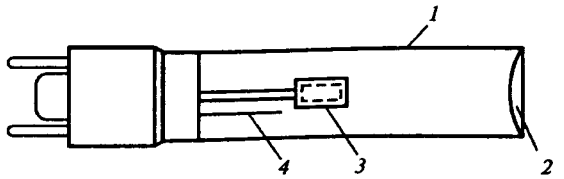


Рис. 11.27. Лампа с полым катодом:
1 — корпус; *2* — оптическое окошко; *3* — катод; *4* — анод

этому предпринимаются интенсивные усилия по созданию источников излучения для ААС с перестраиваемой частотой. Примеры таких источников — особо мощные (ксеноновые) лампы, дающие непрерывный спектр, в сочетании с монохроматорами с высокой разрешающей способностью, а также лазеры с перестраиваемой частотой: на красителях и, в последнее время, — на полупроводниковых диодах. Излучение последних отличается столь высокой монохроматичностью, что позволяет определять даже изотопы элементов, используя очень малые различия в положении их спектральных линий. Тем не менее лампы с полым катодом и безэлектродные разрядные лампы до сих пор используются в ААС наиболее широко.

Спектральные помехи

В ААС, как и в АЭС, наблюдаются различные эффекты, искажающие результаты анализа. Основными оптическими (спектральными) помехами в ААС являются излучение и поглощение фона.

Излучение фона. В ААС можно эффективно скомпенсировать фоновое излучение атомизатора, используя *модуляцию* (периодическое изменение интенсивности) светового потока источника. С помощью специального механического или электрического устройства — модулятора — поток излучения направляют на пробу периодическими импульсами. На рис. 11.28 показана временная диаграмма светового потока на выходе из атомизатора. В момент времени t_1, когда источник освещает пробу, регистрируется суммарная интенсивность ($I + I_0$). В момент времени t_2 регистрируется только фоновое излучение I_0. Исправленное значение I находится по разности.

Поглощение фона. Молекулы и микроскопические частицы, присутствующие в атомизаторе, имеют широкополосные спектры поглощения, накладывающиеся на узкие линии поглощения атомов. Резкое различие в ширине линий поглощения атомов и полос поглощения фона можно использовать для компенсации фонового поглощения. Для этого атомизатор, наряду с источником линейчатого спектра, одновременно освещают источником непрерывного спектра — обычно дейтериевой лампой, отчего этот способ получил название *дейтериевой коррекции фона.* Излучение дейтериевой лампы, не будучи монохроматическим, практически не поглощается свободными атомами, однако поглощается фоном. Электронная система прибора разделяет сигналы от обоих источников света (для этого, например, можно использовать их модуляцию с разными частотами) и автоматически делает поправку на измеренное поглощение фона. Этим способом удается скомпенсировать поглощение фона до 0,2 единиц оптической плотности.

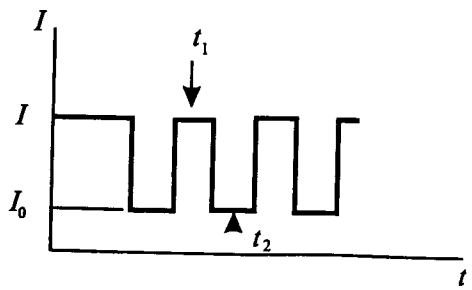


Рис. 11.28. Схема модуляции светового потока в атомно-абсорбционной спектроскопии

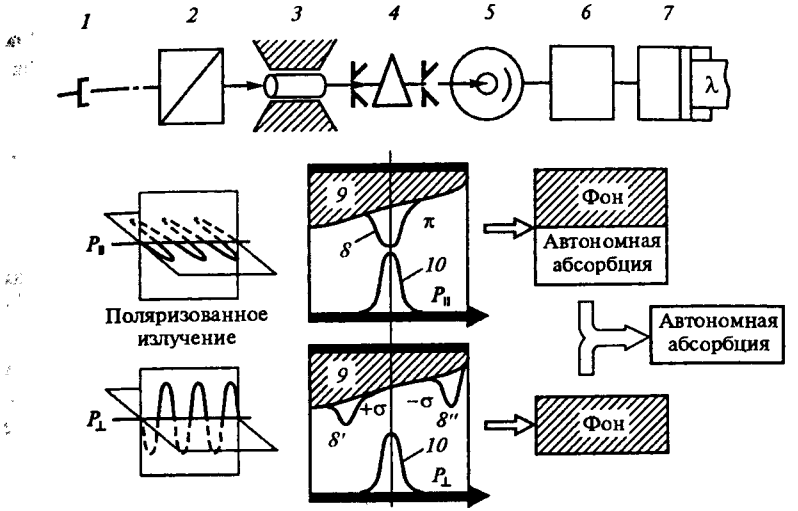


Рис. 11.29. Схема учета неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана:

1 — лампа с полым катодом; *2* — вращающийся поляризатор; *3* — атомизатор между полюсами магнита (5—15 кГс); *4* — монохроматор; *5* — фотоумножнтель; *6* — усилитель; *7* — регнстрирующее устройство; *8* — контур π-компоненты линии поглощенія; *8′*, *8″* — контуры ±σ-компоненты ллнии поглощения; *9* — неселективное поглощение; *10* — контур эмиссионной линии

Более современный способ коррекции фонового поглощения основан на *эффекте Зеемана.* Источник излучения или атомизатор помещают между полюсами сильного электромагнита. В постоянном магнитном поле атомная линия поглощения вследствие эффекта Зеемана расщепляется на три компоненты (иногда больше). Положение одной из них, называемой π-компонентой, совпадает с положением линии в отсутствие поля, а две другие (σ-компоненты) симметрично смещены относительно нее в стороны больших и меньших частот (рис. 11.29). При этом наблюдается также поляризация света: π-компонента поляризована в направлении, параллельном направлению магнитного поля, а σ-компоненты — в направлении, перпендикулярном ему. Полосы же неселективного (фонового) поглощения не расщепляются и не поляризуются.

При использовании зеемановской коррекции оптическую плотность измеряют при наложении магнитного поля в поляризованном свете, применяя вращающийся поляризационный светофильтр. В моменты времени, когда направление плоскости поляризации светофильтра совпадает с направлением магнитного поля, регистрируется суммарное атомное (π-компонента) и неселективное поглощение. При перпендикулярном расположении плоскости поляризации светофильтра и направления поля регистрируется только неселективное поглощение. Чистое значение оптической плотности атомного пара находят по разности. Зеемановская коррекция позволяет скомпенсировать поглощение фона до 1—2 единиц оптической плотности.

Отметим, что такие спектральные помехи, как наложение атомных спектральных линий, в ААС, в отличие от АЭС, практически невозможны ввиду того, что атомные спектры поглощения несравнимо беднее линиями, чем спектры испускания.

Физико-химические помехи

Физико-химические помехи в ААС имеют ту же природу, что и в АЭС. Основными мешающими эффектами здесь также являются неполнота атомизации и ионизация. Сходны и способы борьбы с этими помехами — регулирование температурного режима атомизации и применение спектроскопических буферов (модификаторов матрицы). Кроме того, в ААС с электротермической атомизацией очень эффективным способом борьбы с физико-химическими помехами (межэлементными влияниями) и тем самым повышения селективности определений служит *программирование температуры* атомизатора. На рис. 11.30 приведен типичный вид такой программы. Как правило, она состоит минимум из четырех стадий. В процессе высушивания медленно испаряется растворитель. На стадии озоления из пробы удаляются все компоненты более летучие, чем определяемый элемент (например, органическая матрица — при анализе органических соединений). Стадия озоления в ААС во многом аналогична обжигу (обыскриванию) в АЭС. Озоление проводят при возможно более высокой температуре. На стадии атомизации измеряют аналитический сигнал. Заключительный кратковременный отжиг при максимально возможной температуре необходим для регенерации поверхности атомизатора, очистки его от труднолетучих компонентов.

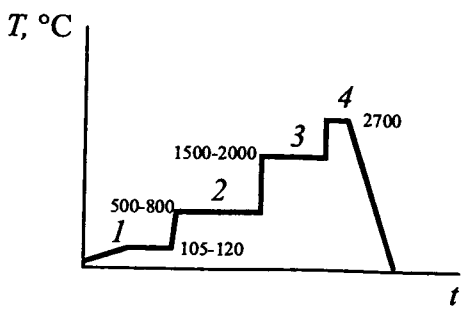


Рис. 11.30. Общий вид температурной программы электротермического атомизатора: *1* — высушивание; *2* — озоление; *3* — атомизация; *4* — отжиг

Метрологические характеристики и аналитические возможности метода

Чувствительность. Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов составляют 10^{-6}—10^{-4} в пламенном и 10^{-9}—10^{-7} % масс. в электротермическом вариантах. Таким образом, ААС в целом чувствительнее, чем АЭС. Это связано с тем, что в ААС аналитический сигнал формируют атомы, находящиеся в основном состоянии, т. е. основная доля атомов определяемого элемента, а в АЭС — атомы в возбужденном состоянии, доля которых весьма мала.

Диапазон определяемых содержаний в ААС лимитируется величиной аналитического сигнала (оптической плотности A), который можно измерить с необходимой точностью. Диапазон значений обычно составляет от нескольких сотых до 0,6—1,2 единиц оптической плотности. Таким образом, диапазон содержаний, определяемых методом ААС, не превышает 1—2 порядка величин. Проблемы с определением малых значений A связаны со способом измерения оптической плотности — по разности между интенсивностями падающего и прошедшего излучений. При малых оптических плотностях эта разность мала и погрешность, соответственно, велика. В областях высоких оптических плотностей погрешности связаны, главным образом, с существенными отклонениями от основного закона светопоглощения, вызванными недостаточной монохроматичностью излучения источника и влиянием рассеянного света, а также неоднородностью поглощающей среды (атомного пара, имеющего различную концентрацию в различных областях пространства атомизатора). Малый диапазон определяемых содержаний является существенным недостатком метода ААС.

Воспроизводимость в ААС (особенно в пламенном варианте), как правило, несколько выше, чем в АЭС. Величины s_r составляют 0,005—0,05 для пламенного и 0,02—0,10 для электротермического способов атомизации. Улучшение воспроизводимости для ААС по сравнению с АЭС связано в первую очередь с тем, что флуктуации температуры атомизатора почти не изменяют долю невозбужденных атомов (она всегда близка к 100%), однако сильно влияют на долю возбужденных атомов (в соответствии с уравнением Больцмана).

Селективность в ААС часто бывает выше, чем в АЭС. Это объясняется тем, что в ААС практически никакой роли не играет наложение спектральных линий. Селективность в ААС лимитируется, главным образом, не спектральными, а физико-химическими помехами, способы подавления которых рассмотрены выше.

Главный недостаток метода ААС — трудность осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения. По этой же причине метод ААС непригоден для качественного анализа.

Количественный анализ. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии — один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых одноэлементных определений большинства металлов. Для количественного анализа методом ААС применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок. Метод внутреннего стандарта, в отличие от АЭС, неприменим ввиду того, что ААС — одноэлементный метод анализа, не позволяющий одновременно измерять аналитические сигналы двух элементов — определяемого и внутреннего стандартов. Особенно широко в ААС используют метод добавок. Это связано с тем, что помехи в ААС имеют главным образом физико-химическую природу, т. е. являются с метрологической точки зрения мультипликативными. Кроме того, ААС — это главным образом метод анализа растворов. Для растворов, в отличие от твердых проб, метод добавок легко реализуем технически.

11.3.4. Атомно-флуоресцентная спектроскопия

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС) относится к числу люминесцентных. Подробнее явление люминесценции и его основные законы описаны в разд. 11.4.3. Как и в АЭС, в методе АФС аналитическим сигналом служит интенсивность излучения, принадлежащего к оптическому диапазону и испускаемого возбужденными атомами. Однако механизмы возникновения излучения в АЭС и АФС различны. В АЭС атомы возбуждаются под действием тепловой энергии. Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого зависит от температуры и определяется уравнением Больцмана. В АФС атомы возбуждаются под действием внешнего источника излучения (простейший из возможных при этом процессов схематически изображен на рис. 11.16, *в*). Доля возбужденных атомов и, следовательно, интенсивность люминесценции I определяются в первую очередь не температурой атомизатора, а интенсивностью этого источника I_0 в соответствии с приближенным соотношением

$$I = 2,3 I_0 \varphi k l c, \qquad (11.31)$$

где k — коэффициент поглощения [см. уравнение (11.12)]; l — длина оптического пути; φ — квантовый выход флуоресценции [см. формулу (11.59)]; c — концентрация люминесцирующих частиц (атомов определяемого элемента).

Как правило, квантовые выходы сильно уменьшаются с ростом температуры. Ввиду того, что атомно-флуоресцентный анализ, как и другие методы оптической атомной спектроскопии, требует высокой температуры, для свободных атомов величины φ, как правило, крайне невелики. Поэтому в АФС решающее значение имеет использование как можно более мощных источников излучения. В качестве таковых применяют высокоинтенсивные разрядные лампы (с полым катодом или безэлектродные), конструктивно аналогичные тем, которые используются в ААС, а также лазеры с перестраиваемой частотой. В последнее время лазеры практически вытеснили все остальные источники возбуждения. Сейчас метод АФС развивается в основном в лазерном варианте (лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия, ЛАФС). Использование лазеров позволило резко увеличить чувствительность метода. В настоящее время для многих элементов пределы обнаружеиия методом ЛАФС сравнимы с пределами обнаружения ААС или ниже их.

Главное достоинство метода АФС — высокая *селективность* (наивысшая среди методов оптической атомной спектроскопии), обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и, в связи с этим, отсутствием наложения спектральных линий различных элементов.

11.3.5. Рентгеновская спектроскопия

Основы методов

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. При прохождении рентгеновского излучения через образец оно ослабляется вследствие поглощеиия, а также упругого и неупругого (*комптоновского*) рассеяния на электронах атомов твердого тела. Основной вклад в ослабление рентгеновского излучения вносит его поглощение. Рентгеновское излучение поглощается материалом по экспоненциальному закону:

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu \rho l), \qquad (11.32)$$

где I_1 — интенсивиость прошедшего пучка; I_0 — интенсивность исходного пучка; μ — массовый коэффициент поглощения; ρ — плотность материала; l — толщина поглощающего слоя. С ростом длины волны (уменьшением энергии) рентгеновского кванта массовый коэффициент поглощения постепенно увеличивается:

$$\mu = C N_A Z^4 \lambda^{2,5-3,0} / A_r, \qquad (11.33)$$

где C — коэффициент, постоянный для любого материала в определенном диапазоне длин волн; N_A — число Авогадро; Z — атомный номер

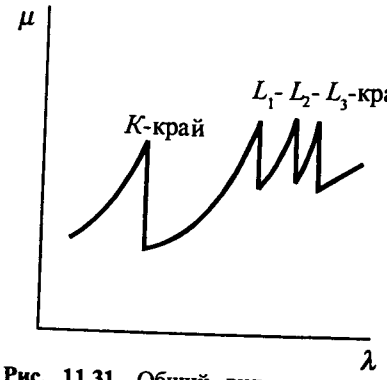


Рис. 11.31. Общий вид зависимости массового коэффициента поглощения от длины волны рентгеновского излучения

элемента; λ — длина волны; A_r — относительная атомная масса элемента.

При достижении определенной длины волны *края поглощения* массовый коэффициент ослабления резко уменьшается. Такой процесс повторяется многократно во всем диапазоне длин волн (вплоть до вакуумного ультрафиолета). На рис. 11.31 приведен общий вид зависимости массового коэффициента поглощения от длины волны рентгеновского излучения для произвольного материала. Очевидно, что энергии краев поглощения соответствуют энергиям ионизации электронных уровней атома. Чем ближе энергия возбуждающего рентгеновского кванта к энергии края поглощения, тем выше вероятность поглощения первичного кванта и соответственно эмиссии электрона с этого уровня. Если же энергия первичного кванта несколько ниже энергии края поглощения и ее уже недостаточно для возбуждения электронной эмиссии данного электронного уровня, то значение массового коэффициента поглощения первичного рентгеновского пучка резко падает.

Рентгеновский спектр — это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РЭА, РФА) или прошедшего через образец (РАА), по энергиям (или длинам волн). Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий (эмиссионный спектр) или «скачков» поглощения (абсорбционный спектр). На рис. 11.32 изображены соответственно рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава и фрагмент рентгеноабсорбционного спектра вблизи края поглощения для произвольного материала. Фоновый сигнал эмиссионного рентгеновского спектра формируют кванты рентгеновского излучения, неупруго рассеянные на электронах атомов твердого тела. Рентгеновская эмиссия возникает при электронных переходах между внутренними (остовными) уровнями атомов. Относительная «простота» рентгеновского спектра обусловлена ограниченным числом возможных электронных переходов.

Номенклатура рентгеновских линий. Для обозначения рентгеновских линий используют сочетание символов, указывающих на механизм образования рентгеновского кванта, например:

$$MgK_{\alpha 1},$$

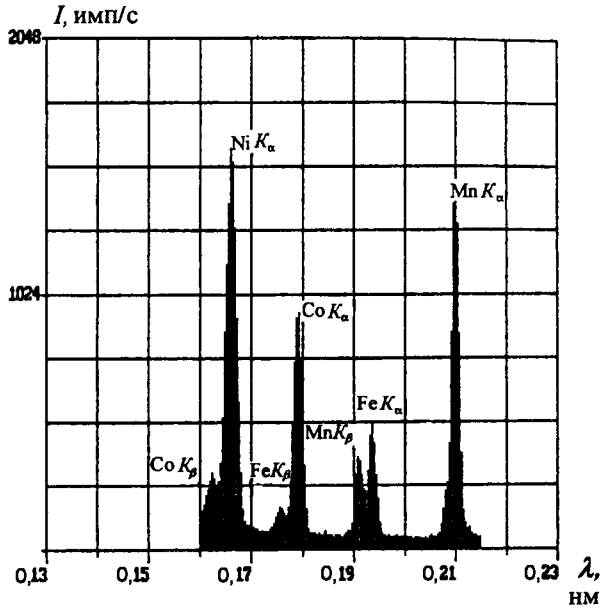


Рис. 11.32. Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава

где Mg — символ элемента; K — индекс главного квантового числа электронного уровня, ионизированного при возбуждении атома и на который впоследствии (при релаксации атома) произойдет переход электрона с более высокого уровня; α — указывает на величину изменения главного квантового числа (n) при этом электронном переходе: $\Delta n = 1\ (\alpha)$, $\Delta n = 2\ (\beta)$, $\Delta n = 3\ (\gamma)$; 1, 2, 3 — номер электронного подуровня.

Интенсивность α-линий в рентгеновском спектре максимальна, что обусловлено наибольшей вероятностью электронных переходов при $\Delta n = 1$. На рис. 11.33 изображены электронные пе-

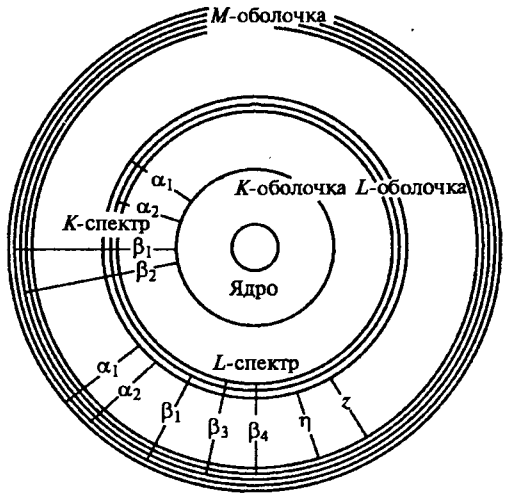


Рис. 11.33. Возникновение рентгеновских эмиссионных спектров

реходы при поглощении и испускании рентгеновского излучения, приведены обозначения соответствующих спектральных линий.

Источники возбуждения спектра. Для возбуждения спектра в РЭА, РАА и РФА используют рентгеновскую трубку. Рабочим элементом трубки является пара вакуумированных электродов — термоэмиссионный катод и охлаждаемый анод, выполненный из тугоплавкого материала с хорошей теплопроводностью (W, Mo, Cu и др.). Термоэлектроны, ускоряемые напряжением 20—60 кВ, попадают на поверхность анода-мишени. При прохождении электронов через материал анода происходит их упругое и неупругое рассеяние на связанных электронах и электронах проводимости. Процесс неупругого рассеяния первичного электрона приводит к постепенному уменьшению его энергии, а следовательно, к торможению. При движении с ускорением в электромагнитном поле атома заряженная частица (электрон) генерирует непрерывный спектр электромагнитного (рентгеновского) излучения (тормозное излучение). Если энергия, которую первичный электрон передал связанному электрону в процессе неупругого рассеяния, больше энергии ионизации соответствующего электронного уровня атома, то с этого уровня происходит эмиссия вторичного электрона — *ионизация электронным ударом*. Экспериментально установлено, что вероятность этого процесса максимальна, если энергия первичного электрона в 3—4 раза больше энергии ионизации. Данное обстоятельство используют при выборе рабочих параметров рентгеновской трубки. Релаксация ионизированного атома происходит двумя путями: образование характеристического рентгеновского кванта (см. рис. 11.16, *е, ж*) или оже-электрона (см. рис. 11.16, *д—ж*). Таким образом, спектр эмиссии рентгеновской трубки — это сочетание непрерывного тормозного и характеристического излучений. Обычно рентгеновские трубки комплектуют металлическим фильтром, позволяющим вырезать из спектра эмиссии трубки ту или иную составляющую.

В РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Для возбуждения спектра в РАА и РФА используют первичное рентгеновское излучение, генерируемое рентгеновской трубкой. В РАА степень монохроматичности рентгеновского излучения должна быть выше.

Разновидностью РЭА является электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). В этом методе для возбуждения рентгеновского спектра используют моноэнергетический пучок электронов с энергией 10—30 кэВ и диаметром 1—2 мкм (анализ в «точке») или сканирующий электронный пучок — растр — размером от 10×10 до 500×500 мкм (анализ участка поверхности). Таким образом, РСМА является методом *локального анализа*. Источник возбуждения — электронная пушка. Электронная пушка состоит из авто- или термоэмиссионного

катода и системы ускоряющих и фокусирующих электростатических или магнитных линз, работающих в условиях высокого вакуума.

Рентгеноэмиссионный анализ

Качественный аиализ. Поскольку разность энергий электронных уроаней (ΔE) атома индивидуальна для любого элемента, по положению рентгеновской линии в спектре их можно идентифицировать. Положение линии в эмиссионном рентгеновском спектре (РЭА, РФА) легко оценить, используя *закон Мозли*:

$$\Delta E = h\nu \cong \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z-\xi)^2}{h^2}\left[\frac{1}{n_0^2}-\frac{1}{n_1^2}\right], \qquad (11.34)$$

где ν — частота рентгеновской линии; m_e — масса электрона; e — заряд электрона; h — постоянная Планка; Z — атомный номер элемента; ξ — постоянная экранирования; n_0 и n_1 — главные квантовые числа начального и конечного состояний.

Положение края поглощения также характеристично для каждого элемента. Поэтому двух измерений интенсивности прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, оказывается достаточно для идентификации элемента в РАА. Предел обнаружения — 0,001 % масс. (РСМА) и 0,1—1 мкг/г (РФА).

Количественный анализ. Количественный РЭА проводят методом градуировочного графика. Количественный РСМА проводят методом внешнего стандарта. При этом достаточно лишь одного образца сравнения. Используя априорную информацию о качественном и количественном составах образца, вводят теоретические поправки (ZAF-поправки), позволяющие учесть вероятность рентгеновской эмиссии с данного электронного уровня при данной энергии возбуждающих электронов, вероятность поглощения рентгеновского излучения атомами других элементов, вероятность избирательного возбуждения рентгеновской эмиссии излучением атомов других элементов и т. д. Диапазон определяемых содержаний 0,01—100 % масс. Относительное стандартное отклонение результатов микроанализа 0,15—0,2.

Аппаратурное оформление метода. Основными узлами любого эмиссионного рентгеновского спектрометра (РЭА, РФА) являются источник возбуждения спектра, входная щель (или коллиматор), устройство крепления и ввода образца, выходная щель, обобщенная система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии. В зависимости от принципа работы последнего узла различают спектрометры с волновой дисперсией (СВД) и спектрометры с энергетической дисперсией (СЭД).

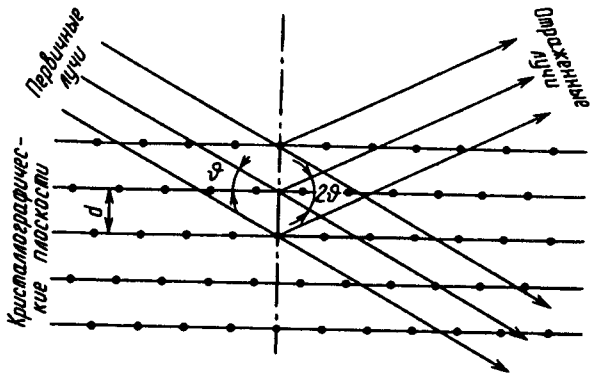


Рис. 11.34. Дифракция рентгеновских лучей на последовательных атомных слоях поверхности кристалла-анализатора

В СВД для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, а для их детектирования — пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор. В основе работы кристалла-анализатора лежит явление дифракции рентгеновских лучей, описываемое *законом Вульфа—Брэгга*:

$$2d\sin\theta = m\lambda, \qquad (11.35)$$

где d — расстояние между кристаллографическими плоскостями (постоянная решетки); θ — угол между лучом и отражающей плоскостью; m — порядок отражения (целое положительное число); λ — длина волны излучения. На рис. 11.34 представлена схема дифракции рентгеновских лучей на последовательных слоях атомов поверхности кристалла-анализатора. Таким образом, кристалл-анализатор работает как дифракционная решетка. В зависимости от того, какой элемент необходимо определить и соответственно какова длина волны аналитической линии, выбирают кристалл-анализатор с подходящим расстоянием между кристаллографическими плоскостями. Для изготовления кристалла-анализатора обычно используют фторид лития, пентаэритрит, топаз и др.

ПД — это газоразрядный детектор, создающий сигнал, амплитуда которого пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Детектор представляет собой цилиндрический конденсатор с нитью в качестве анода, заполненный инертным газом (обычно аргон-метановой смесью). Работа СД основана на возбуждении рентгеновскими квантами в люминофорах кратковременных световых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируются фотоэлектронными умножителями.

В СЭД функции анализатора и детектора совмещает охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) — p—n-переход на основе кристаллов Si или Ge. Работа ППД основана на возникновении электронно-дырочных пар в результате поглощения твердым телом падающих рентгеновских квантов и собирании образовавшихся носителей заряда в электрическом поле. Созданный заряд пропорционален поглощенной энергии конкретного кванта, что и является основой для создания рентгенофлуоресцентных СЭД. Для современных ППД характерно более высокое энергетическое разрешение, чем для детекторов остальных типов. Поэтому в принципе в СЭД наличие дополнительных диспергирующих устройств необязательно. К достоинствам ППД относятся также бóльшая величина и меньшая длительность (несколько нс) сигнала по сравнению с ПД.

На рис. 11.35 представлены рентгеновские эмиссионные спектры никелевого сплава, измеренные на рентгеноспектральном микроанализаторе. Спектр на рис. 11.35, *а* получен с помощью ППД Si(Li) на спектрометре с ЭД, спектр на рис. 11.35, *б* — с помощью дифракции рентгеновских лучей на кристалле-анализаторе LiF и ПД на спектрометре с ВД. Анализ этих спектров свидетельствует о том, что СВД обладает более высоким спектральным разрешением. Это позволяет уверенно различать в спектре линии с близкими значениями длин волн. В свою очередь, СЭД обладает более высокой светосилой. Это приводит к повышению интенсивности измеряемых спектральных линий.

В рентгеноспектральном микроанализаторе для работы с возбуждающим электронным пучком камеру анализа вакуумируют (10^{-3}—10^{-4} Па).

Возможности метода и его применение. Метод РЭА позволяет проводить одновременный многоэлементный качественный и количественный анализ твердых образцов. С помощью СЭД можно определять любые элементы от Na до U, а с помощью СВД — от B до U. Самые низкие величины определяемых содержаний достигаются в случае тяжелых элементов в легких матрицах. Метод РСМА используют для локального анализа поверхностных слоев образцов, содержащих микроскопические гетерофазы (в том числе для анализа материалов высоких технологий).

Рентгенофлуоресцентный анализ

Количественный анализ. Упрощенную формулу зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентной линии i-го элемента ($I_{f,i}$) от его содержания (c_i) можно записать следующим образом:

$$I_{f,i} = k\mu_i P_i I_P c_i, \qquad (11.36)$$

где k — коэффициент, учитывающий величину скачка поглощения, влияние атомов других элементов (избирательное поглощение и возбуждение флуоресцентной линии i-го элемента), геометрические факторы; μ — массовый коэффициент поглощения первичного излучения атомами i-го

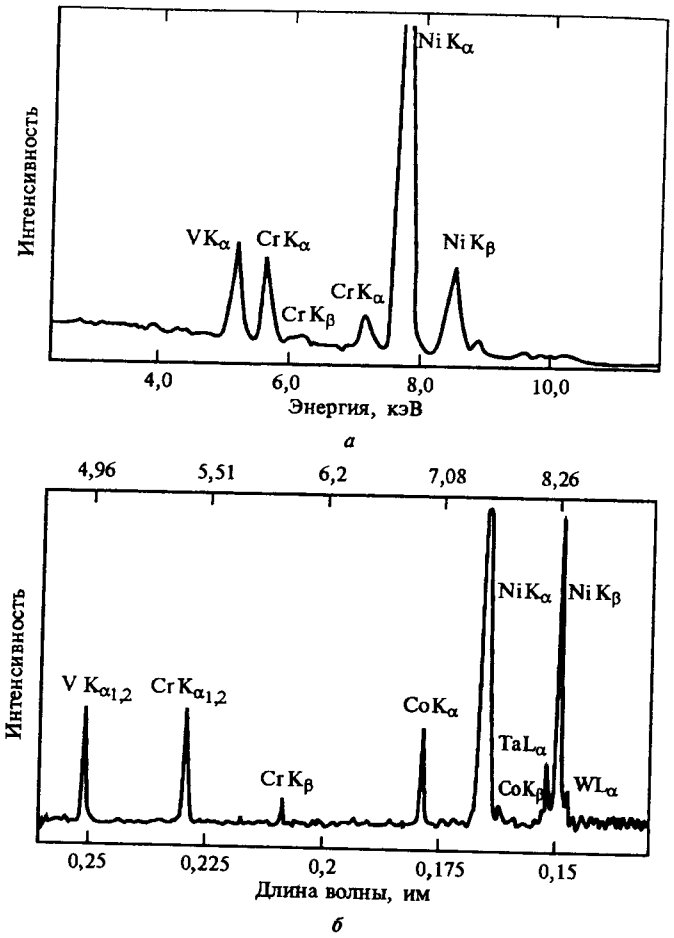


Рис. 11.35. Рентгеновскне эмиссионные спектры никелевого сплава, получеиные методом РСМА на спектрометре с энергетической (*а*) и волновой (*б*) дисперсией

элемента; P_i — вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома; I_P — интенсивность первичного рентгеновского излучения.

На основании данного выражения и рис. 11.31 можно сделать ряд выводов. Во-первых, РФА относится к силовым методам, т. е. интенсивность флуоресцентной линии растет с увеличением интенсивности первичного возбуждающего рентгеновского излучения. Во-вторых, интенсивность флуоресцентной линии пропорциональна вероятности флуоресцентной релаксации возбужденного атома, которая увеличивается с ростом атомного номера элемента. Поэтому нижняя граница определяемых содержаний для тяжелых элементов, как правило, ниже. В-третьих, для достижения максимальной интенсивности флуоресцентной линии длина волны первичного рентгеновского излучения должна быть лишь немного меньше длины волны флуоресцентного излучения, чтобы массовый коэффициент поглощения первичного излучения атомами данного элемента был наибольшим.

Количественный РФА обычно проводят методом градуировочного графика. Однако далеко не всегда можно приготовить необходимый образец сравнения (например, из-за сложности его состава и структуры). Поэтому активно развивается способ безэталонного РФА, основанный на определении элементов с использованием теоретически рассчитанных фундаментальных физических параметров (вероятность флуоресценции, массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения и т. д.). Успех анализа во многом зависит от того, насколько правильно подобраны условия проведения анализа. Диапазон определяемых содержаний 10^{-5}—100 % масс. Относительное стандартное отклонение результатов РФА менее 0,05.

Аппаратурное оформление метода. Схема рентгенофлуоресцентного спектрометра аналогична схеме рентгеноэмиссионного спектрометра. Вакуумные рентгенофлуоресцентные спектрометры позволяют работать с длинноволновым рентгеновским излучением и определять легкие элементы. Для локального анализа поверхностных слоев твердого тела применяют современные РФ-спектрометры на основе капиллярной рентгеновской оптики.

Подготовка проб. Точность количественного РФА в значительной степени определяется правильностью и надежностью подготовки исследуемого материала к анализу. С помощью РФА могут быть исследованы растворы, порошки, металлы и сплавы. Основное требование к анализируемой пробе заключается в том, чтобы интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависела только от его концентрации. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или стабилизировано.

Наиболее прост РФА растворов, поскольку они всегда однородны и представительны. Если по какой-либо причине произошло расслоение жидкости, то его влияние можно устранить простым встряхиванием. При РФА растворов интенсивность аналитических линий можно регистрировать непосредственно от жидкой пробы либо от приготовленного из нее сухого остатка.

Подготовка металлов и сплавов к РФА осуществляется двумя способами. По первому способу из анализируемого металла готовят плоскую цилиндрическую пластину, которую помещают в держатель образца. По второму способу исследуемый материал переводят химическим путем в жидкий или твердый раствор, чтобы устранить влияние размеров кристаллов.

При РФА порошков, в том числе почв, на интенсивность аналитической линии наибольшее влияние оказывает размер частиц анализируемой пробы. Для получения корректных результатов необходимо учесть влияние микронеоднородности. Существует несколько способов приготовления проб из измельченного порошка. Иногда порошок просто засыпают в кюветы шпателем и выравнивают стеклянной пластиной. Часто измельченный порошок прессуют в таблетки. Изучение влияния величины давления на интенсивность рентгенофлуоресцентных линий показало, что, если материал хорошо измельчен (40—50 мкм), то интенсивность линий практически не зависит от давления.

Универсальным способом исключить влияние микронеоднородности является переведение анализируемого вещества в жидкий или твердый раствор. Твердые растворы получают сплавлением анализируемого материала с флюсом, состоящим из легких элементов (тетраборат лития, карбонат лития). Сплавление проводят в муфельной печи при 600—1300 °С в зависимости от используемого флюса и состава материала. Из расплава пробу готовят двумя способами. По первому способу полученный расплав дробят, измельчают и из порошка готовят таблетки. Во втором способе пробой служит непосредственно застывший расплав.

Возможности метода и его применение. Метод РФА позволяет проводить неразрушающий одновременный многоэлементный качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов. Самые низкие величины определяемых содержаний достигаются в случае тяжелых элементов в легких матрицах. Метод РФА используют для анализа металлов, сплавов, горных пород, экологического мониторинга почв, донных отложений.

Рентгеноабсорбционный анализ

Количественный анализ. Количественный РАА проводят также методом внешнего стандарта. При этом используют пропорциональность разности интенсивностей прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, содержанию соответствующего элемента в анализируемом образце. Относительное стандартное отклонение результатов РАА 0,01—0,05.

Аппаратурное оформление метода. Основными узлами рентгеноабсорбционного спектрометра являются источник рентгеновского излучения, монохроматор, устройство крепления и ввода образца, детектор.

Возможности метода и его применение. Метод РАА не нашел широкого аналитического применения из-за невысокой избирательности, но в тех случаях, когда в матрице из легких элементов содержится только один определяемый элемент большой атомной массы, применение данного метода вполне целесообразно. Так, РАА используется при серийных

определениях тяжелых элементов в образцах постоянного состава, например свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в различных топливных маслах.

11.3.6. Электронная спектроскопия

Основы методов

Электронный спектр. Воздействие пучка рентгеновского излучения (РФЭС) или электронов (ОЭС) приводит к эмиссии электронов с поверхности образца. Электронный спектр представляет собой распределение эмитируемых электронов по кинетическим энергиям. Поскольку энергия источника возбуждения составляет единицы кэВ, то эмиссия электронов происходит с внутренних электронных уровней атома. Обычно в электронном спектре присутствует небольшое число характеристических линий. Фоновый сигнал электронного спектра формируется неупруго рассеянными электронами. Пример рентгеноэлектронного спектра приведен на рис. 11.36, *а*. Интенсивность оже-линий крайне мала. Устройство оже-спектрометров позволяет измерять не только спектр вторичных электронов, но и его первую производную по кинетической энергии электронов. Данный прием позволяет не только значительно повысить интенсивность линий, но и линеаризовать фоновый сигнал. На рис. 11.36, *б* изображен обзорный оже-электронный спектр поверхности серебра в интегральном и дифференциальном вариантах.

Номенклатура электронных линий. Для обозначения фотоэлектронных линий используют набор символов, характеризующих энергетическое состояние соответствующего электрона в атоме, например:

$$\mathrm{Au}\ 4f_{7/2},$$

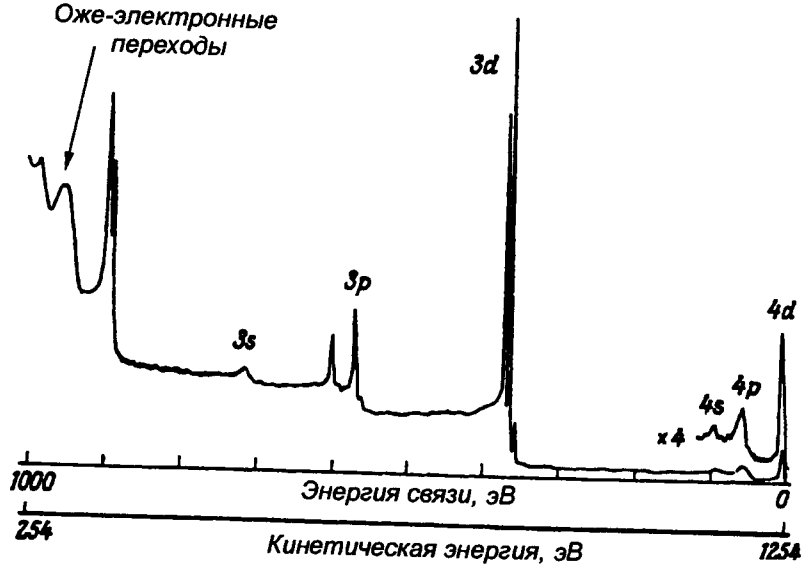
где Au — символ элемента; 4 — главное квантовое число уровня, с которого произошла эмиссия фотоэлектрона; f — буквенный индекс орбитального квантового числа; 7/2 — мультиплетность.

Для обозначения оже-электронных линий используют символы, последовательно описывающие механизм оже-процесса (электронные переходы, предшествующие эмиссии оже-электрона, рис 11.16, *в*), например:

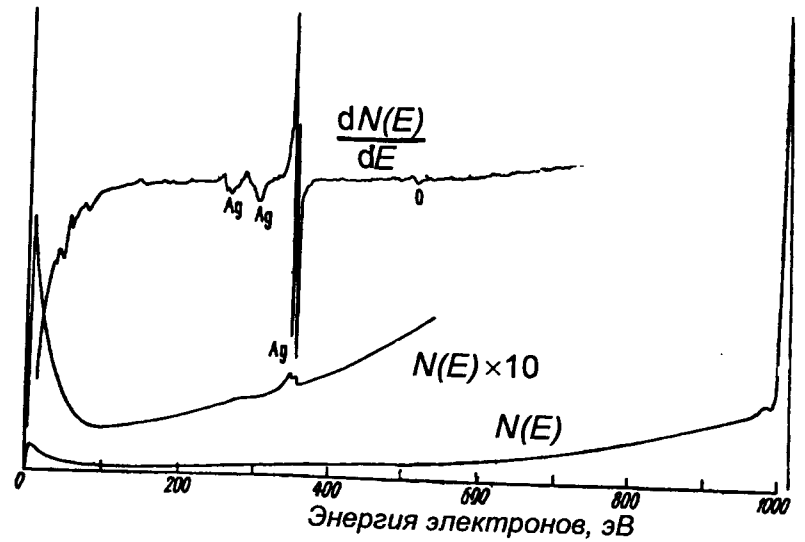
$$\mathrm{Na}\ KL_1L_{23},$$

где K и L —главное квантовое число соответствующих электронных уровней атома: $n=1$ (K-уровень), $n=2$ (L-уровень) и т. д. Индексы при буквенных символах обозначают номера электронных подуровней.

Глубина отбора аналитической информации. Важной характеристикой методов электронной спектроскопии является глубина отбора аналитической информации. Поскольку глубина проникновения рентге-



а



б

Рис. 11.36. Спектр поверхности серебра:
а — рентгеноэлектронный спектр при возбуждении MgK_α-излучением; *б* — оже-электронный спектр в интегральном ($N(E)$) и дифференциальном ($dN(E)/dE$) виде

новского излучения в РФЭС и электронного пучка в ОЭС много больше глубины выхода эмитированных электронов, эффективная глубина отбора аналитической информации определяется последним фактором. Критерием в данном случае служит средняя длина свободного пробега (СДСП) фото- или оже-электрона. По определению, СДСП электрона — это расстояние, при прохождении которого пучком электронов в твердом теле число электронов с данной энергией в этом пучке уменьшается в e раз. СДСП электрона в твердом теле — сложная функция природы материала, его химического состава и структуры. Для подавляющего большинства материалов в диапазоне энергий 200—1500 эВ (рабочем диапазоне энергий для РФЭС и ОЭС):

$$\Lambda = \text{const}\, E_{\text{кин}}^{0,5-0,9}, \qquad (11.37)$$

где Λ — СДСП фотоэлектрона; $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия эмитируемого электрона.

Универсальная эмпирическая зависимость СДСП электрона от его кинетической энергии приведена на рис. 11.37. До 99% фотоэлектронов выходит из поверхностного слоя толщиной 3Λ. Для «разреженных матриц» (например, полимерных материалов) глубина отбора аналитической информации составляет 5—10 нм, а для «плотных матриц» (например, металлов) — 2—3 нм. Столь малая глубина отбора аналитической информации обусловливает высокую чувствительность методов электронной спектроскопии к состоянию поверхности образца: распределению элементов по глубине, наличию загрязнений, шероховатости поверхности (особенно в случае ОЭС). Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения СДСП электрона.

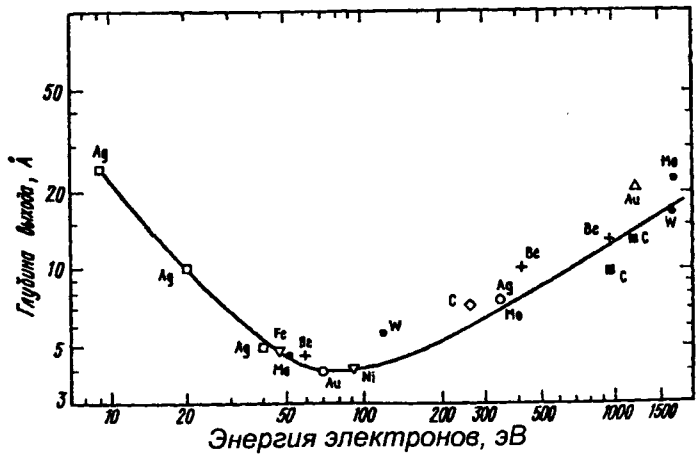


Рис. 11.37. «Универсальная» эмпирическая зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

Качественный анализ. Основой качественного рентгеноэлектронного анализа является *закон фотоэффекта*, установленный Эйнштейном:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + \varphi, \qquad (11.38)$$

где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия фотоэлектрона; $h\nu$ — энергия кванта рентгеновского излучения; $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона в атоме; φ — работа выхода электрона материала спектрометра (значение этого параметра в эксперименте сводят к нулю).

Аналитическая сущность этого закона проста. Известно, что значения энергий электронов в атоме индивидуальны для каждого элемента. Поэтому, если для возбуждения фотоэмиссии использовать монохроматическое рентгеновское излучение, то кинетические энергии фотоэлектронов окажутся характеристичными.

Источник возбуждения спектра. Для возбуждения электронного спектра в РФЭС используют «мягкое» характеристическое рентгеновское излучение (несколько кэВ). Классический источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка. Наиболее часто используют характеристическое MgK_α- (1253,6 эВ) и AlK_α-излучение (1486,6 эВ), что обусловлено относительно малой спектральной шириной этих линий (0,7 и 0,85 эВ соответственно). Для решения специальных задач в качестве источника возбуждения спектра применяют синхротронное излучение (СИ), возникающее при движении электрона с релятивистскими скоростями и угловым ускорением в сильном магнитном поле. Синхротрон генерирует непрерывный спектр поляризованного электромагнитного излучения в диапазоне энергий от нескольких десятков эВ до нескольких десятков кэВ. Интенсивность СИ на 3—4 порядка выше интенсивности излучения рентгеновской трубки. Перед использованием СИ монохроматизируют, в результате чего ширина линии возбуждения составляет всего 0,2—0,3 эВ.

Аппаратурное оформление метода. Основные узлы электронного спектрометра — источник возбуждения, устройство крепления и ввода образца, энергоанализатор, детектор электронов — помещены в камеру, в которой поддерживают сверхвысокий вакуум (СВВ; 10^{-6}—10^{-8} Па). Условия СВВ необходимы по двум причинам. Во-первых, вероятность рассеяния вторичных электронов, эмитируемых поверхностью образца, на молекулах остаточного газа в камере анализа должна быть ничтожно мала. Во-вторых, при исследовании образцов с высокочистой поверхностью скорость ее загрязнения при адсорбции молекул остаточного газа должна быть невелика (обычно один монослой за 30 мин).

Главный узел электронного спектрометра — энергоанализатор — устройство, позволяющее последовательно направлять на детектор электроны с разными кинетическими энергиями. В основе работы энергоанализатора лежит зависимость кривизны траектории движения электрона в электромагнитном поле от его кинетической энергии. Для РФЭС обычно используют электростатический полусферический энергоанализатор (ПСА), обладающий достаточно высоким спектральным разрешением.

В качестве детектора в электронной спектроскопии используют электронный умножитель — пропорциональный счетчик электронов, усиливающий сигнал до 10^{6-7} раз. Важной рабочей характеристикой электронного спектрометра является аппаратная функция ($A(E_{\text{кин}})$) — произведение функции пропускания электронооптической системы спектрометра, энергоанализатора и эффективности детектирования электронов. Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения аппаратной функции.

Количественный анализ. Интенсивность фотоэлектронной линии элемента (I) пропорциональна потоку возбуждающего рентгеновского излучения (F), значению аппаратной функции электронного спектрометра (A), СДСП фотоэлектрона (Λ), сечению (вероятности) фотоионизации соответствующего электронного уровня атома (σ) и атомной плотности определяемого элемента (n — среднее число атомов определяемого элемента, приходящееся на единицу площади поверхности образца):

$$I = FA\Lambda\sigma n. \qquad (11.39)$$

Вычислить абсолютное содержание элемента на поверхности произвольного материала с использованием данного уравнения нельзя, поскольку отдельные его фундаментальные параметры очень трудно, а иногда и невозможно определить с достаточной точностью теоретически или экспериментально. Поэтому обычно ограничиваются проведением относительного рентгеноэлектронного анализа, позволяющего оценить долю каждого элемента, присутствующего на поверхности образца. В этом случае исключают из расчетной формулы параметры и коэффициенты, значение которых неизвестно и не зависит от положения линии в электронном спектре. Для выполнения рутинного анализа используют приблизительную формулу:

$$n_i = \left(\frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \Big/ \sum_{i=1}^{m} \frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right) 100 \ \ (\%\ \text{атом.}), \qquad (11.40)$$

где E — кинетическая энергия фотоэлектрона; i — определяемый элемент; m — общее число элементов.

Для близких по энергиям фотоэлектронных линий используют упрощенную формулу:

$$n_i = \left(\frac{I_i}{\sigma_i} \Big/ \sum_{i=1}^{m} \frac{I_i}{\sigma_i} \right) 100 \ \ (\%\ \text{атом.}). \qquad (11.41)$$

Возможности метода и его применение. Метод РФЭС позволяет проводить неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела. РФЭС — метод интегрального анализа (диаметр рентгеновского пучка 1 см^2). Однако современные РФЭ-спектрометры комплектуют острофокусными рентгеновскими трубками с диаметром пучка 100—500 мкм, что дает возможность применять РФЭС для локального анализа. Определять можно любые элементы от Li до U. По положению линий в электронном спектре можно однозначно идентифицировать элементы, а по интенсивности линий — определять их содержание.

Известно, что при образовании химической связи между атомами происходит перераспределение электронной плотности в соответствии с относительными значениями их электроотрицательности. Это приводит к характеристическому изменению энергий связи электронов в атоме и сдвигу фотоэлектронных линий в РФЭ-спектре, так называемому *химическому сдвигу*. По величине этого сдвига можно судить о химическом окружении атомов определяемого элемента. На рис. 11.38 изображены спектры C 1*s*- и O 1*s*-уровня поверхности полиэтилентерефталата. Видно, что изучение тонкой структуры этих спектров позволяет однозначно судить о химическом окружении атомов, характере связи, степени окисления и структуре молекулы. Достоинством метода РФЭС является возможность определения магнитных свойств поверхности твердого тела, что очень важно для решения ряда задач материаловедения (например, при исследовании сверхпроводимости). Метод РФЭС позволяет изучать распределение элементов по глубине с шагом 0,5—1,0 нм. Для этого либо используют спектрометры с угловым разрешением, позволяющие детектировать электроны, выходящие с поверхности образца под разными углами (и соответственно с разных глубин), либо стравливают с постоянной скоростью in situ поверхностные слои образца низкоэнергетическим пучком ионов инертного газа (обычно аргона).

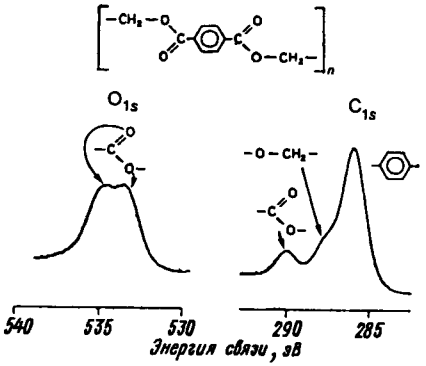


Рис. 11.38. «Тонкая структура» спектра C 1*s*- и O 1*s*-уровня поверхности полиэтилентерефталата

Методом РФЭС можно анализировать поверхности самых разных неорганических и органических материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров и др. На рис. 11.39 представлены характерные примеры изучения фазового состава поверхностей различных материалов на

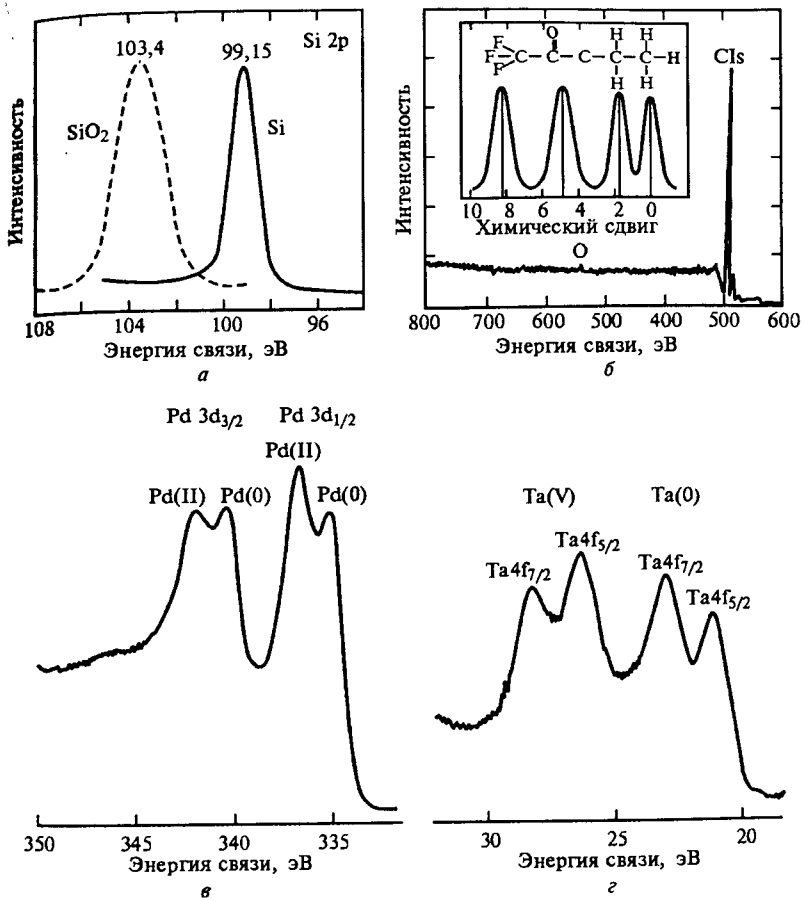


Рис. 11.39. Фазовый состав поверхностей различных материалов по данным РФЭС:

а — кремний и диоксид кремния; *б* — этилтрифторацетат; *в* — окисленная поверхность палладия; *г* — окисленная поверхность тантала

основе измерений химических сдвигов рентгеновских фотоэлектронных линий основных уровней. Так, при переходе от кремния к диоксиду кремния наблюдается химический сдвиг кремния 2*p*-уровня на 4 эВ в сторону больших энергий связи (рис. 11.39, *а*). Каждый углеродный атом в этилтрифторацетате находится в различном химическом окружении и ему соответствует своя спектральная линия C 1s, причем величина химического сдвига находится в пределах 8 эВ (рис. 11.39, *б*). Рис. 11.39, *в* и *г* иллюстрируют высокую эффективность метода РФЭС при изучении фазового состава окисленных поверхностей металлов. Метод РФЭС используют для решения проблем микроэлектроники, гетероген-

ного катализа и т. д. (в том числе для анализа материалов высоких технологий).

Оже-электронная спектроскопия

Качественный анализ. Кинетическую энергию оже-электрона, возникающего в результате трехэлектронного перехода *WXY*, можно вычислить, зная энергии соответствующих электронных уровней по эмпирической формуле:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta), \qquad (11.42)$$

где Z — атомный номер определяемого элемента.

Энергия конечного дважды ионизированного состояния несколько больше суммы энергий ионизации каждого из уровней в отдельности. Для учета этого обстоятельства вводят параметр Δ, экспериментальное значение которого лежит в пределах 0,5—0,75. Разность энергий электронных уровней атома индивидуальна для каждого элемента. Поэтому кинетическая энергия оже-электронов характеристична. Согласно уравнению (11.42), энергия оже-электрона определяется исключительно разностью энергий соответствующих электронных уровней атома. Отсюда следует критерий отличия фото- и оже-электронных линий: положение фотоэлектронной линии в спектре зависит от энергии возбуждения, а положение оже-линии — нет.

Источник возбуждения спектра. Для возбуждения оже-электронного спектра обычно используют сфокусированный моноэнергетический электронный пучок диаметром до 10 нм (обычно несколько мкм). Источником возбуждения служит электронная пушка с перестраиваемой в широком диапазоне энергией электронов. Для построения карт распределения элементов по поверхности анализируемого образца применяют оже-электронную микроскопию. Для изучения тонкой структуры оже-электронных линий (см. ниже) в качестве источника возбуждения используют рентгеновское излучение — ОЭС с рентгеновским возбуждением.

Аппаратурное оформление метода. Схема оже-электронного спектрометра аналогична схеме рентгеноэлектронного спектрометра. Поскольку в ОЭС для возбуждения спектра используют электронную пушку, необходимо дополнительно экранировать камеру анализа спектрометра от внешних электромагнитных полей. В современных оже-электронных спектрометрах, характеризующихся сверхвысоким разрешением по поверхности (~10 нм), принимают меры по защите образца от внешних вибраций. Так как ширина оже-линий составляет десятки эВ, спектральное разрешение энергоанализатора не является для ОЭС (в отличие от РФЭС) определяющим фактором. Оптимальное решение — анализатор типа «цилиндрического зеркала» (АЦЗ), обладающий высо-

ким пропусканием. К универсальным современным энергоанализаторам относятся АЦЗ с двойной фокусировкой и сферический энергоанализатор, обладающие высоким пропусканием и разрешением.

Количественный анализ. Выражение (11.39) для определения интенсивности оже-электронной линии во многом похоже на выражение для определения интенсивности фотоэлектронной линии:

$$I_{WXY} = I_P A \Lambda \sigma_e \gamma_{WXY} (R_B + 1) n, \qquad (11.43)$$

где I_P — плотность потока первичных электронов; A — значение аппаратной функции электронного спектрометра; Λ — СДСП оже-электрона; σ_e — сечение ионизации уровня W электронным ударом; γ_{WXY} — вероятность оже-перехода *WXY*; R_B — коэффициент обратного рассеяния первичных электронов; n — атомная плотность определяемого элемента. Так же как и в зависимости $I(n)$ для фотоэлектронной линии, в данном уравнении присутствуют фундаментальные физические параметры, точное значение которых по тем или иным причинам получить невозможно. Для проведения анализа обычно используют метод внешнего стандарта:

$$\frac{n_X}{n_{Std}} = \frac{I_X}{I_{Std}} \frac{\Lambda_{Std}}{\Lambda_X} \left(\frac{1+R_{B,Std}}{1+R_{B,X}} \right). \qquad (11.44)$$

При использовании данного метода не нужно знать сечение ионизации и выход оже-электрона. Менее точен метод коэффициентов элементной чувствительности:

$$n_i \Big/ \sum_{i=1}^{m} n_i = \frac{I_i}{S_i} \Big/ \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{I_i}{S_i} \right), \qquad (11.45)$$

где m — число элементов на поверхности образца; S_i — относительная чувствительность к i-му элементу. Метод безэталонный, нечувствительный к шероховатости поверхности образца.

Для РФЭС и ОЭС нижняя граница определяемых содержаний — 0,01—0,1 % атом. (в абсолютных единицах — 1—10 нг, или 0,01—0,05 монослоя). Относительное стандартное отклонение результатов РФЭ- и ОЭ-анализа, как правило, не превышает 0,15—0,2. Проблема повышения правильности электронноспектроскопического анализа актуальна и по сей день.

Возможности метода и его применение. Метод ОЭС позволяет проводить качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела. ОЭС — метод локального анализа (диаметр электронного пучка 0,01—30 мкм). Определять можно любые элементы от Li до U. По положению линий в электронном спектре можно однозначно идентифицировать элементы, а по интенсивности линий —

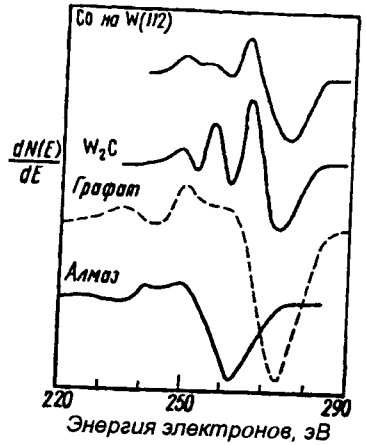


Рис. 11.40. Спектры оже-электронов, соответствующие переходу C *KLL* для CO на поверхности вольфрама, карбида вольфрама, графита и алмаза

определять их содержание. «Тонкая структура» оже-линии чувствительна к химическому окружению атомов и структуре поверхности. Так, по форме линии C *KLL* можно различать не только химическое окружение атома углерода, но и его аллотропные модификации, о чем свидетельствуют спектры, приведенные на рис. 11.40. Сфера применения метода ОЭС такая же, как и у метода РФЭС. Дополнительное требование, предъявляемое к анализируемому образцу, — устойчивость к воздействию электронного пучка с высокой плотностью тока.

РФЭС и ОЭС, относящиеся к методам анализа поверхности твердого тела, занимают особое место в современной аналитической химии. Обусловлено это рядом причин, и прежде всего спецификой объекта анализа, его уникальностью и сложностью.

Во-первых, поверхность твердого тела — это граница раздела фаз. А процессы в фазах и на границе раздела фаз протекают по разному. Кроме того, термином «поверхность» обозначают верхний слой толщиной всего в несколько атомов. Это означает, что, с одной стороны, метод анализа должен обладать малой глубиной отбора аналитической информации, а с другой стороны, в формировании аналитического сигнала будет принимать участие лишь незначительная доля определяемого компонента.

Вторая причина — особенности количественного анализа поверхности твердого тела. Анализ проводят без разрушения (или при незначительном разрушении) поверхности образца, предварительного разделения и концентрирования компонентов. При этом влияние матричных эффектов приводит к заметному искажению результатов анализа. Величина аналитического сигнала определяется большим числом факторов. Приготовление образцов сравнения сопряжено со значительными трудностями, а в ряде случаев просто невозможно. Поэтому количественный анализ поверхности и поверхностных слоев твердого тела обычно проводят с использованием специальных уравнений, содержащих теоретически рассчитанные параметры.

Третья причина — область применения методов анализа поверхности твердого тела. Прежде всего это методы исследования. Подавляющее большинство методов составляют спектроскопические, дифракционные методы, методы, основанные на рассеянии электромагнитного излучения,

электронов и ионов. Совместное использование 3—4 методов анализа поверхности позволяет провести комплексное всестороннее изучение объекта: элементный, фазовый, структурный анализ, определение электронной структуры, магнитных свойств поверхности и т. д. Поэтому эти методы характеризуются высокой наукоемкостью и соответственно стоимостью анализа.

РФЭС и ОЭС — это классические методы анализа поверхности твердого тела. С каждым годом возрастает число новых методов, расширяющих возможности РФЭС и ОЭС. Анализ поверхности и поверхностных слоев твердого тела — интенсивно развивающееся направление современной аналитической химии.

11.4. Молекулярная спектроскопия

Методы молекулярной спектроскопии чрезвычайно разнообразны. Разнообразны и решаемые с их помощью задачи — от исследования структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей. В отличие от методов атомной спектроскопии, методы молекулярной спектроскопии позволяют определять вещественный и функциональный состав образца, содержание в нем отдельных химических форм компонента. В то же время при помощи молекулярной спектроскопии возможен и элементный анализ, если предварительно перевести элемент в определенную химическую форму.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия — один из старейших методов химического анализа. Визуальную оценку интенсивности окраски растворов издавна использовали для определения концентрации окрашенных веществ. Современный инструментальный вариант молекулярной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, называемый спектрофотометрией, — один из важных методов определения как неорганических, так и органических веществ. В середине прошлого века этот метод анализа был едва ли не самым распространенным. В настоящее время с развитием методов атомной спектроскопии, зачастую обладающих более высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и простотой пробоподготовки, роль спектрофотометрии в неорганическом элементном анализе заметно упала. Однако он до сих пор применяется достаточно широко (особенно для одноэлементных определений), в первую очередь благодаря простоте, дешевизне и доступности оборудования.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия в инфракрасной области, кратко называемая ИК-спектроскопией, применяется в первую очередь для идентификации и определения органических веществ и их

структурных фрагментов (структурно-групповой, или функциональный, анализ). В классическом варианте ИК-спектроскопия характеризуется достаточно низкой чувствительностью и невысокой точностью. Однако применение современных способов регистрации ИК-спектров (с преобразованием Фурье) позволило значительно улучшить метрологические характеристики этого метода и повысить его чувствительность на несколько порядков.

Молекулярная люминесцентная спектроскопия применяется для решения тех же задач, что и спектрофотометрия, выгодно отличаясь от нее очень высокой чувствительностью и часто — более высокой селективностью. Однако, поскольку веществ, способных к люминесценции значительно меньше, чем окрашенных, люминесцентную спектроскопию применяют не столь широко, как спектрофотометрию, — главным образом для решения специальных задач. В частности, одна из таких задач — определение опасных экотоксикантов, полициклических ароматических углеводородов, для которых люминесцентный метод является одним из лучших.

Упомянутые методы молекулярной спектроскопии относятся к числу традиционных методов анализа. Их используют, главным образом, для анализа растворов. В последнее время развиваются новые методы молекулярной спектроскопии, применимые непосредственно для анализа твердых тел. Они также кратко рассмотрены в этом разделе.

Наконец, скажем еще о двух важных сферах применения методов молекулярной спектроскопии. Это использование их для детектирования аналитического сигнала в хроматографии, кинетических и проточных методах анализа (см. гл. 8, 9 и 16), а также для исследования химических равновесий и кинетики химических реакций в растворах.

11.4.1. Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях

Основы метода

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра традиционно называют *спектрофотометрией*. Напомним, что границы видимой области спектра составляют 400—750 нм, а УФ области — ~10—400 нм (см. табл. 11.1). В спектрофотометрии обычно используют лишь длинноволновую часть УФ области с $\lambda > 200$ нм. Коротковолновую зону УФ области ($\lambda < 200$ нм) используют редко, поскольку при этих длинах волн интенсивно поглощается атмосферный кислород, создавая тем самым помехи в анализе. Работу при $\lambda < 200$ нм необходимо проводить в атмосфере азота или вакууме, вследствие чего эту зону УФ области часто называют вакуумной.

В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами вещества фотонов УФ или видимого спектрального диапазона, сопровождающийся увеличением энергии (возбуждением) их валентных электронов. При поглощении молекулой кванта УФ или видимого излучения валентный электрон переходит с одной из заселенных на одну из вакантных орбиталей. Разность энергий этих орбиталей определяет положение (частоту, длину волны) полосы поглощения, а вероятность перехода — ее интенсивность, т. е. поглощательную способность вещества. Ее характеристикой может служить величина молярного коэффициента поглощения ε (см. разд. 11.1.5). Аналитическим сигналом в спектрофотометрии, как и во всех абсорбционных методах анализа, служит оптическая плотность A, связанная с концентрацией светопоглощающих частиц в соответствии с основным законом светопоглощения — законом Бугера—Ламберта—Бера (см. разд. 11.1.5).

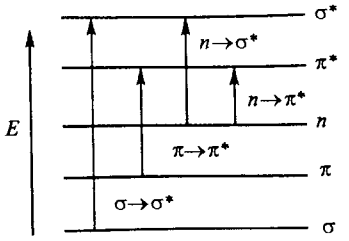


Рис. 11.41. Относительное расположение энергетических уровней молекулярных орбиталей и типы электронных переходов

Наименьшей энергией обладают молекулярные орбитали, называемые связывающими. В зависимости от своей симметрии они обозначаются символами σ или π. Более высокой энергией обладают несвязывающие орбитали (n). Их можно рассматривать как орбитали, принадлежащие отдельным атомам. Наиболее высока энергия у разрыхляющих орбиталей (σ^*, π^*). Типичная схема взаимного расположения уровней энергии различных орбиталей, а также возможные переходы между ними изображены на рис. 11.41. Как видно из рис. 11.41, не все переходы между молекулярными орбиталями возможны. Правилами отбора (см. разд. 11.1) запрещены переходы с возбуждением более одного электрона, а также между состояниями различной мультиплетности (т. е. с различным суммарным электронным спином). Кроме того, существуют правила отбора, основанные на симметрии орбиталей. По этой причине, в частности, запрещены $d \rightarrow d^*$- и $f \rightarrow f^*$-переходы в комплексах переходных металлов (см. разд. 6.2.6). Однако в силу различных квантово-механических эффектов запреты могут частично сниматься, и соответствующие переходы все же происходят, хотя и с малой вероятностью. Таким образом, интенсивность полос в электронных спектрах поглощения может меняться в широких пределах.

Положение полос поглощения также может меняться в широких пределах. Как следует из рис. 11.41, наибольшей энергией характеризуются полосы $\sigma \rightarrow \sigma^*$-переходов. Такие полосы в спектрофотометрии используются редко. Одна из причин состоит в том, что полосы $\sigma \rightarrow \sigma^*$-переходов, как правило, лежат в вакуумной УФ области (например, метан име-

ет полосу поглощения при 125 нм, октан — при 170 нм). Другой причиной является то, что полосами $\sigma \rightarrow \sigma^*$-переходов обладают любые молекулы с ординарными связями, в частности, все органические молекулы. Поэтому полосы поглощения различных веществ в вакуумной УФ области сильно перекрываются, что серьезно затрудняет селективное определение. Сказанное относится и к полосам $n \rightarrow \sigma^*$-переходов, которыми обладают все органические вещества, содержащие гетероатомы (N, O, Cl и др.).

Меньшими энергиями и, соответственно, большими длинами волн обладают полосы $\pi \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \pi^*$-переходов, наблюдающиеся в спектрах органических молекул с кратными связями. Однако для молекул с изолированными кратными связями соответствующие полосы также часто оказываются в вакуумной УФ области (например, для этилена — при 180 нм). Гораздо большее значение в спектрофотометрии имеют полосы поглощения, обусловленные сопряженными системами с участием кратных связей, а также неподеленных электронных пар гетероатомов. Сопряжение кратных связей приводит к увеличению как длины волны поглощения, так и молярного коэффициента поглощения. Для многих сопряженных систем длины волн поглощения настолько велики, что соответствующие полосы находятся в видимой области. Такие системы называются хромофорными (см. разд. 6.2.6, 6.2.7). Значения ε для полос разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов могут составлять 10^4 и выше; $n \rightarrow \pi^*$-переходы запрещены по симметрии, для них значения ε обычно составляют не более нескольких сотен.

Отмеченные закономерности характеризуют светопоглощение не только органических молекул, но и их комплексов с ионами металлов (более подробно об оптических свойствах комплексов см. разд. 6.2.6).

Характерной особенностью молекулярных электронных спектров поглощения, резко отличающей их от оптических атомных спектров, является широкополосная структура, обусловленная наложением множества очень близко расположенных линий электронно-колебательно-вращательных переходов (см. разд. 11.1). Лишь в некоторых случаях, например для простых молекул в газовой фазе, а также иногда в растворах в малополярных растворителях, спектры поглощения сохраняют относительно узкополосную структуру отдельных электронно-колебательных переходов (рис. 11.42). Узкополосная (с шириной полос порядка нескольких нанометров и даже меньше) структура характерна также для спектров ионов *f*-элементов (полосы $f \rightarrow f^*$-переходов) в растворах. В подавляющем большинстве случаев типичная ширина полос спектров поглощения в УФ и видимой областях составляет десятки нанометров. Такие спектры со слабо выраженной структурой малоинформативны с точки зрения качественного анализа. Поэтому идентификация веществ по их УФ видимым спектрам поглощения имеет довольно ограниченное при-

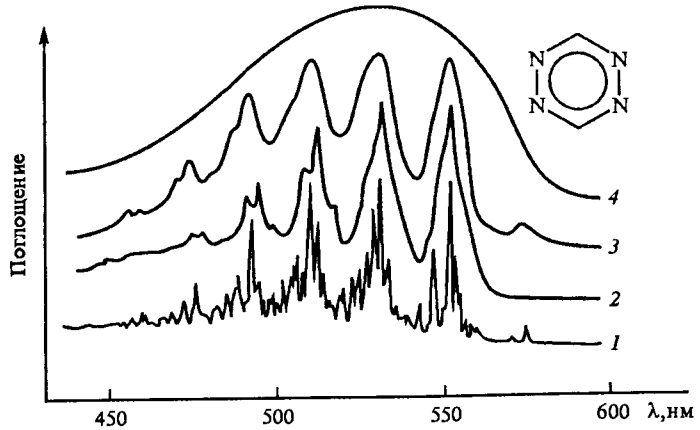


Рис. 11.42. Спектр симметричного тетразина:

1 — газовая фаза; *2* — в смеси изопентаиа и метилциклогексаиа (5:1, об.) при 77 К; *3* — в циклогексаие; *4* — в воде. Шкала длин воли отиосится к спектру в газовой фазе, кривые *2* и *3* смещеиы в сторону меиьших длии воли иа 4 и 7 им; кривая *4* смещеиа в сторону больших длии воли иа 21 им

менение. Для этого значительно целесообразнее использовать спектроскопию в ИК области (см. разд. 11.4.2) и особенно спектроскопию ЯМР (см. разд. 11.5). Основная сфера применения спектрофотометрии — количественный анализ. Но и здесь большая ширина полос является неблагоприятным обстоятельством, поскольку в этом случае велика вероятность перекрывания спектров различных веществ. Для обеспечения селективности в спектрофотометрии используют ряд средств. Важнейшее из них — пробоподготовка. Она часто играет в спектрофотометрии ключевую роль, поскольку измерению оптической плотности, как правило, предшествует проведение так называемой фотометрической (цветной) реакции — перевод определяемого компонента в химическую форму, интенсивно поглощающую свет. Использование для цветной реакции селективных реагентов, надлежащий выбор условий реакции, а в необходимых случаях — и отделение мешающих компонентов — позволяют разрабатывать высокоселективные спектрофотометрические методики. Кроме того, для повышения селективности, а также одновременного определения нескольких компонентов применяют специальные способы преобразования (аппаратного или численного) и обработки спектров.

Аппаратура для спектрофотометрии

Устройство приборов для спектрофотометрического аиализа соответствует общей принципиальной схеме аппаратуры для абсорбционной

спектроскопии (см. рис. 11.7). Как правило, используют прямую конфигурацию спектрометров (см. рис. 11.7). *Источниками излучения* обычно служат источники непрерывного спектра. Требуемую длину волны выделяют при помощи анализатора частоты. Таким образом, один источник излучения позволяет работать в широком диапазоне длин волн. Чаще всего для работы в УФ диапазоне (185—370 нм) используют водородные или дейтериевые газоразрядные лампы (интенсивность излучения дейтериевых ламп выше, чем водородных), а в видимой (≥350 нм) — вольфрамовые лампы накаливания.

В качестве *анализаторов частоты* используют светофильтры, призмы или дифракционные решетки. Приборы, снабженные набором светофильтров, называют фотометрами (раннее название — фотоколориметры), а призмами или дифракционными решетками, — спектрофотометрами. Очевидное преимущество спектрофотометров перед фотометрами — возможность гибкого варьирования длины волны и регистрации всего спектра (посредством сканирования или использования многоканальной системы регистрации, см. разд. 11.2). Кроме того, спектрофотометры позволяют получить излучение значительно более высокой степени монохроматичности. Как будет показано ниже, это приводит к увеличению точности измерений и расширению диапазона измеряемых значений оптической плотности.

Отделение для пробы в спектрофотометрах и фотометрах называется кюветным отделением. Оно представляет собой камеру, изолированную от окружающего света. В ней находятся держатели для кювет — сосудов, в которые помещается анализируемый образец, а также образец (раствор) сравнения. Чаще всего объектом спектрофотометрического анализа служат растворы. Кюветы для растворов представляют собой сосуды с прозрачными плоскопараллельными гранями, изготовленные из материала, прозрачного в используемой области длин волн (при $\lambda > 350$ нм можно применять стеклянные кюветы, при меньших длинах волн необходимо использовать кварцевые). Существуют специальные конструкции кювет для анализа растворов в потоке, а также газов.

При прохождении светового потока через анализируемый раствор интенсивность излучения уменьшается не только за счет поглощения света определяемым веществом, но и за счет других явлений — в частности, поглощения излучения материалом кюветы, растворителем, другими компонентами раствора, частичного отражения света на границах раздела фаз. Для компенсации этих эффектов в спектрофотометрии используют *раствор сравнения*. В простейшем случае им служит растворитель или раствор контрольного опыта, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме самого определяемого вещества. Анализируемый раствор и раствор сравнения помещают в идентичные кюветы и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора относительно оптической плотности раствора сравнения. В зависимости от конструкции прибора это измерение проводят по однолучевой или двухлучевой схеме (см. рис. 11.8 и 11.9).

В качестве *приемников излучения* в спектрофотометрах и фотометрах обычно используют фотоэлементы или фотодиоды.

Законы светопоглощения в спектрофотометрии

Количественный спектрофотометрический анализ основан на двух законах — основном законе светопоглощения [см. выражение (11.12)] и законе аддитивности оптических плотностей.

Осиовной закон светопоглощения описывает ослабление интенсивности потока монохроматического излучения при прохождении через слой вещества. В спектрофотометрии его обычно записывают как

$$A = \varepsilon l c. \qquad (11.46)$$

При этом предполагается, что длина оптического пути (толщина поглощающего слоя) l выражена в сантиметрах, а концентрация поглощающих частиц c — в моль/л. В этом случае коэффициент поглощения ε называется молярным коэффициентом поглощения и имеет размерность л · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$. Поэтому, приводя численные значения ε, их размерность часто не указывают. При использовании других способов выражения и единиц измерения l и c для обозначения коэффициента поглощения используют другие символы, а его размерность указывают в явном виде.

Уравнение (11.46) позволяет рассчитать значения молярных коэффициентов поглощения из экспериментальных данных. Однако уравнение (11.46) соблюдается строго, а экспериментальные значения молярных коэффициентов поглощения (называемые *средними молярными коэффициентами поглощения* и обозначаемые $\bar{\varepsilon}$) совпадают с теоретическими только при выполнении целого ряда условий. Поглощаемое излучение должно быть строго монохроматично, поток его лучей — плоскопараллелен; поглощающая среда должна быть однородной; при данной длине волны должен поглощаться только один тип частиц, а их концентрация должна быть точно известной; должны отсутствовать любые оптические явления, кроме светопоглощения (рассеяние, люминесценция, отражение); не должны протекать побочные химические реакции, изменяющие концентрацию поглощающих частиц. На практике эти условия выполняются не всегда. Это может привести к отличиям экспериментальных значений $\bar{\varepsilon}$ от истинных, а также к нарушениям линейной зависимости между A и c.

При наличии в растворе нескольких типов светопоглощающих частиц, не взаимодействующих между собой, величина оптической плотности описывается *законом аддитивности оптических плотностей* Фирордта:

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + ... + \varepsilon_n l c_n = l \sum_i \varepsilon_i c_i, \qquad (11.47)$$

где c — концентрация частиц i-го сорта; ε_i — их молярный коэффициент поглощения. На законе аддитивности оптических плотностей основаны практически все способы спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей. Для строгого соблюдения этого закона необходимы те же условия, что и для соблюдения основного закона светопоглощения, а, кроме того, отсутствие физико-химических взаимодействий между поглощающими частицами.

Причины отклонений от основного закона светопоглощения

Согласио основному закону светопоглощения, зависимость между A и c — лииейная. Несоблюдение предпосылок, лежащих в основе этого закона, может привести к нарушению линейности этой зависимости.

Среди причин отклонения от основного закона светопоглощения можно выделить *инструментальные* и *химические*. Основными инструментальными причинами в спектрофотометрии являются *недостаточная монохроматичность излучения и влияние рассеянного света.*

Для иллюстрации влияния немонохроматичности излучения на характер зависимости между A и c рассмотрим следующую ситуацию. Пусть оптическую плотность измеряют при длине волны λ, а в спектре источника присутствует также излучение с длиной волны λ'. Интенсивности соответствующих световых потоков источника обозначим как I_0 и I_0', а молярные коэффициенты поглощения как ε и ε'. Суммарная интенсивность падающего света равна $I_0 + I_0'$, а прошедшего — $I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c} + I_0' \cdot 10^{\varepsilon' l c}$ [см. формулу (11.10)]. Наблюдаемое значение оптической плотности равно

$$A = \lg \frac{I_0 + I_0'}{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c} + I_0' \cdot 10^{-\varepsilon' l c}}.$$

Зависимость A от c, выраженная этим соотношением, является нелинейной (при $\varepsilon \neq \varepsilon'$). Можно показать, что с ростом значения c величина среднего молярного коэффициента поглощения $\varepsilon = A/lc$ закономерно уменьшается. Таким образом, немоиохроматичность излучения приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения, особенно при высоких A (рис. 11.43).

Как уже неоднократно отмечалось, требуемая степень монохроматичности источника определяется шириной линии (полосы) поглощения. Для измерения не слишком высоких оптических плотностей обычно считается достаточным, чтобы спектральная ширииа пропускания монохроматора была меньше ширины спектральной полосы в 2—5 раз. Ввиду

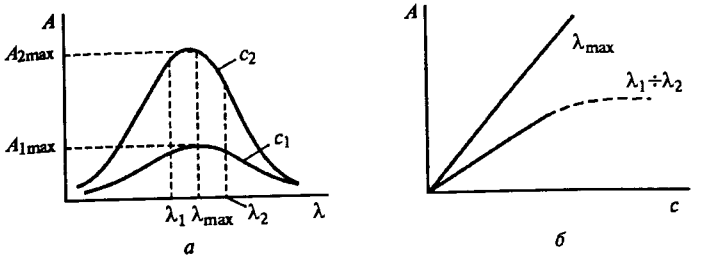


Рис. 11.43. Влияние монохроматичности излучеиия иа соблюдение основиого закона поглощения:

а — спектры поглощения при коицентрации поглощающих частиц, равных c_1 и c_2; *б* — зависимость оптической плотности от концентрации, измеренная для монохроматического излучения с длиной волиы λ_{max} и монохроматического излучения с длинами воли λ_1—λ_2

того, что полосы поглощения молекул в УФ и видимой области широкие, это условие, как правило, выполняется даже для фотометров. Однако в области высоких оптических плотностей этого условия может оказаться недостаточным, и экспериментальная зависимость A от c отличается от теоретической.

Другая инструментальная причина отклонений от осиовиого закона светопоглощения — *влияние рассеянного света.* Под рассеянным светом понимается излучеиие, попадающее иепосредственно иа детектор (минуя кювету с исследуемым образцом) вследствие отражения и рассеяния от поверхностей лииз, зеркал и других оптических деталей, а также из внешией среды. Если интенсивность рассеяниого излучения составляет $I_{расс}$, то наблюдаемое зиачение оптической плотности составляет

$$A = \lg \frac{I_0 + I_{расс}}{I + I_{расс}}. \qquad (11.48)$$

Это меньше истинного значеиия, равного $\lg(I_0/I)$, причем занижение снова тем больше, чем меньше I, т. е. чем выше концентрация поглощающего вещества.

Таким образом, вследствие инструмеитальных причин наблюдаются систематические отрицательные погрешности при исследовании сильно поглощающих растворов. Как правило, для фотометров верхняя граница значений оптической плотности, которые можно измерить с достаточной точностью, составляет 1,0—1,4. Для спектрофотометров вследствие более высокой монохроматичности света эта граница выше и может достигать 2,0—4,0. При исследовании веществ с узкополосными спектрами поглощеиия (например, растворов солей лантанидов) зиачительные занижеиия оптической плотности могут наблюдаться и при меньших ее

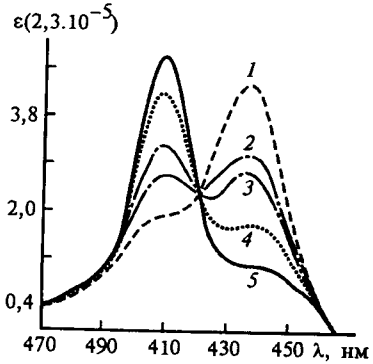


Рис. 11.44. Спектры поглощения растворов родамина 6Ж различной концентрации в смеси пропиловый спирт—тетрахлорид углерода (*c*, г/мл): *1* — $2 \cdot 10^{-6}$; *2* — $1 \cdot 10^{-5}$; *3* — $5 \cdot 10^{-5}$; *4* — $1 \cdot 10^{-4}$; *5* — $5 \cdot 10^{-4}$

значениях, особенно при использовании фотометров. Для повышения точности спектрофотометрических измерений, в первую очередь в области высоких оптических плотностей, применяют специальный вариант метода, называемый дифференциальной (прецизионной) спектрофотометрией.

Химические причины отклонений от *основного закона светопоглощения* обусловлены химическими процессами (полимеризации, протолиза, комплексообразования, окисления—восстановления) с участием светопоглощающих частиц, степень протекания которых зависит от концентрации этих частиц. Примером могут служить процессы димеризации, протекающие в растворах красителя родамина 6Ж (рис. 11.44). Мономеры имеют максимум поглощения при 535 нм, а димеры — при 510 нм. При повышении концентрации красителя доля мономеров уменьшается, а димеров возрастает. Поэтому зависимость оптической плотности от общей концентрации родамина 6Ж в растворе при 535 нм имеет вид выпуклой кривой (отрицательные отклонения от основного закона поглощения), а при 510 нм — вогнутой (положительные отклонения). В отличие от инструментальных причин, которые всегда проявляются в области высоких концентраций и приводят к занижению измеряемых значений оптических плотностей, химические причины могут проявляться в любом концентрационном диапазоне и приводить к отклонениям концентрационной зависимости оптической плотности от линейной как в ту, так и в другую сторону.

Фотометрические реакции

Очень часто спектрофотометрическому определению предшествует проведение химической реакции, сопровождающееся образованием или (реже) разрушением окрашенного вещества. Такая реакция называется фотометрической (цветной). К фотометрическим реакциям прибегают в случаях, если:

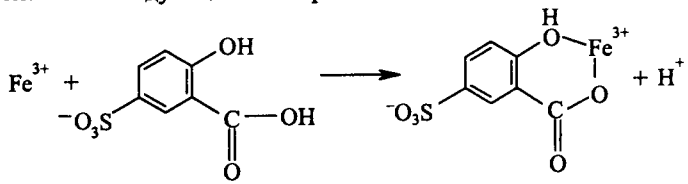
определяемый компонент не окрашен или интенсивность его светопоглощения мала;

полосы поглощения определяемого и посторонних компонентов перекрываются;

определяемый компонент присутствует в виде множества различных химических форм.

Почти всегда фотометрические реакции проводят при спектрофотометрическом определении элементов, в первую очередь металлов. В этом случае продуктом реакции обычно является комплексное соединение определяемого элемента с неорганическим или, значительно чаще, органическим лигандом. При определении органических веществ обычно прибегают к реакциям синтеза окрашенных соединений (азосоединения, полиметиновые и хининиминовые красители и т. д.). Как и любые другие реакции, применяемые в аналитической химии, фотометрические реакции, несмотря на различия в их химизме, должны протекать быстро, количественно и избирательно. Кроме того, поглощение продуктов фотометрической реакции должно быть хорошо воспроизводимым и постоянным во времени. Важно, чтобы основной закон поглощения выполнялся в широком интервале концентраций определяемого вещества. Если реагент окрашен, добавляется еще одно требование: фотометрическая реакция должна обладать высокой контрастностью, т. е. спектры поглощения реагента и продукта реакции должны как можно меньше перекрываться.

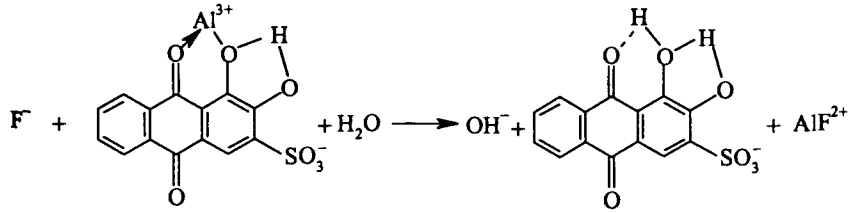
Определение веществ при помощи фотометрических реакций может быть прямым и косвенным. Прямое спектрофотометрическое определение осуществляют путем перевода определяемого вещества в окрашенное соединение и последующего измерения его поглощения:



$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+,\ кат.} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

определяемое вещество — реагент — окрашенное соединение

Для косвенного определения используют вспомогательные окрашенные вещества, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо разрушаются (в этом случае содержание определяемого вещества находят по уменьшению поглощения вспомогательного вещества):



определяемое вещество — вспомогательное окрашенное вещество — бесцветные продукты реакции

либо образуют новые окрашенные соединения:

$$2Cl^- + Ag_2CrO_{4\,тв} = 2AgCl_{тв} + CrO_4^{2-}$$

определяемое вещество — вспомогательное вещество — окрашенное соединение

Как видим, в косвенных методах окрашенная форма не содержит определяемого вещества.

Фотометрические реакции проводят в условиях, обеспечивающих полноту превращения определяемого вещества. Важнейшими из них являются: pH раствора, концентрация реагентов, время реакции, температура. Описано большое число фотометрических реакций, предназначенных для определения неорганических и органических веществ. При выборе фотометрической реакции основное внимание уделяют таким характеристикам, как чувствительность и селективность определения.

Измеряемые растворы должны быть истинными во всем диапазоне определяемых концентраций. В тех случаях, когда это условие выполняется, либо переходят в область более низких концентраций, либо используют защитные коллоиды, препятствующие образованию твердой фазы. Малорастворимые соединения часто удается экстрагировать органическими растворителями. Метод, основанный на экстракции окрашенного соединения и измерении поглощения экстракта, называемый экстракционно-фотометрическим, получил широкое распространение. Его часто применяют при анализе сложных смесей, когда необходимо определять малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других, например при определении примесей в веществах высокой чистоты. В ряде случаев применение экстракции позволяет снизить величину предела обнаружения, а также повысить селективность определения.

Метрологические характеристики спектрофотометрического анализа

Нижняя граница определяемых содержаний. Квантово-механическими расчетами показано, что для молекул в растворах максимальная величина ε составляет порядка 10^5 (на практике обычно 10^3—10^4). Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с необходимой точностью ($s_r < 0{,}33$), составляет порядка 0,01, а величины l, используемые в аналитической практике, 1 см. Отсюда минимальные значения концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляют — 10^{-7} М (в большинстве случаев измеряют концентрации 10^{-6}—10^{-4} М, или 10^{-1}—10^{1} мкг/мл) Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

Воспроизводимость. Погрешность результатов спектрофотометрического анализа складывается из погрешностей собственно измерения

оптической плотности, погрешностей, вносимых на стадии пробоподготовки (в том числе фотометрической реакции), и погрешностей, обусловленных другими факторами, например, невоспроизводимостью положения кювет в кюветном отделении. Рассмотрим подробнее одну из составляющих погрешности — воспроизводимость результатов измерения оптической плотности.

В первом приближении абсолютное стандартное отклонение величины пропускания $s(T)$ можно принять постоянным и не зависящим от T. Тогда относительное стандартное отклонение величины оптической плотности равно

$$s_r(A) = \frac{s(A)}{A} = \frac{s(\lg T)}{A} = 0{,}434\frac{s(T)}{AT} = 0{,}434\frac{s(T)}{A\cdot 10^{-4}} \qquad (11.49)$$

(см. формулу для $s(\lg x)$ из табл. 2.1). Зависимость $s_r(A)$ от A, выраженная формулой (11.49), графически представлена на рис. 11.45. Таким образом, величина $s_r(A)$, а, следовательно, и относительная погрешность определения концентрации, непостоянна и зависит от значения оптической плотности. Продифференцировав выражение (11.49) по A и приравняв производную нулю, легко показать, что минимальное значение $s_r(A)$ (обозначаемое в дальнейшем как $s_{r,\min}(A)$) достигается при A = 0,434. Примем в качестве оптимального диапазона оптических плотностей такой диапазон, для которого $s_r(A) \leqslant 2s_{r,\min}(A)$. Из выражения (11.49) легко вывести, что границы этого диапазона составляют 0,1—1,2 единиц оптической плотности. При более низких или более высоких значениях оптических плотностей точность измерений резко уменьшается.

На практике диапазон оптимальных значений A может несколько отличаться от указанного ввиду того, что для многих приборов величина $s(T)$ зависит от T. Кроме того, точность измерения высоких значений оптической плотности дополнительно уменьшается за счет недостаточной

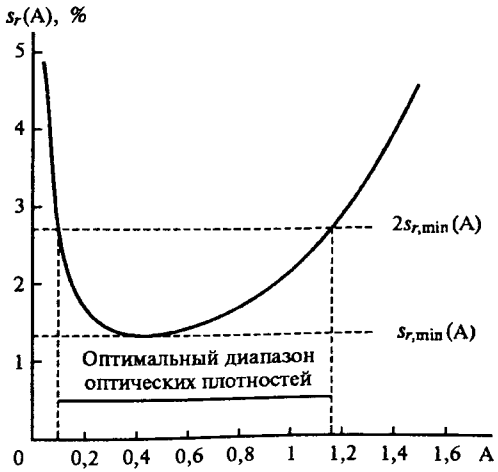


Рис. 11.45. Завнсимость относительной погрешности оптической плотности от величины оптической плотности для $s(T)$ = 0,005

монохроматичности излучения. Для прецизионных спектрофотометров оптимальный диапазон оптических плотностей шире указанного, его верхняя граница может достигать 2—3. Для фотометров он, наоборот, сужается, верхняя граница диапазона может не превышать 0,7—1,0.

Величина $s(T)$ обычно составляет порядка 0,005. В этом случае в оптимальном диапазоне оптических плотностей $s_r(A) \leqslant 0{,}025$. В действительности относительное стандартное отклонение результатов спектрофотометрического анализа, как правило, несколько выше (0,03—0,05) ввиду наличия других источников погрешностей, помимо погрешности измерения оптической плотности.

Селективность спектрофотометрических определений обеспечивается главным образом на стадии пробоподготовки (в первую очередь — фотометрической реакции), поскольку ширина полос поглощения молекул в УФ и видимой областях большая, а вероятность их перекрывания велика. Применение высокоселективных фотометрических реагентов, надлежащий выбор условий реакции (pH, природа и концентрация маскирующих реагентов, температура, время и др.), а в необходимых случаях — и разделение определяемого и мешающих компонентов (посредством экстракции, сорбции, отгонки) позволяет создавать высокоселективные методики спектрофотометрического анализа. Например, методики определения меди с купроином или висмута с диэтилдитиокарбаминатом натрия при определенных условиях их проведения могут считаться специфичными для этих элементов.

Дифференциальный способ спектрофотометрических измерений

Из предыдущего раздела следует, что в спектрофотометрическом анализе оптимальный диапазон измеряемых оптических плотностей, а, следовательно, и определяемых концентраций, достаточно невелик, а точность результатов ниже, чем в классических химических методах анализа. Для расширения диапазона определяемых концентраций и увеличения точности в спектрофотометрии применяют специальный способ измерений, называемый *дифференциальным*.

Особенности дифференциального способа состоят в выборе раствора сравнения и градуировке шкалы измерительного прибора. Градуировку шкалы прибора производят до выполнения каких-либо измерений по двум точкам, в одной из которых величину пропускания T условно принимают за 0, а в другой — за 100%.

При обычном способе измерения, называемом абсолютным, для установки условного значения 0% пропускания на пути светового потока помещают непрозрачную перегородку (закрывают шторку оптического канала). Это соответствует бесконечно большому значению оптической

плотности и, соответственно, бесконечно большой концентрации фотометрируемого соединения, $c_1 = \infty$. Условные 100% пропускания устанавливают по раствору сравнения, представляющему собой растворитель или раствор контрольного опыта и не содержащему фотометрируемого соединения ($c_2 = 0$).

При дифференциальном способе по крайней мере одну из этих точек устанавливают при помощи раствора, содержащего фотометрируемое соединение в известной концентрации. Выбор этих концентраций обусловлен диапазоном значений оптических плотностей, в котором предполагается проводить измерения.

Чаще всего дифференциальный способ используют для измерений *высоких* значений оптической плотности, поскольку именно в этом диапазоне погрешности при абсолютном способе измерений особенно велики. В этом случае 0% пропускания по-прежнему устанавливают при закрытой шторке ($c_1 = \infty$), а 100% пропускания — по раствору сравнения с известной и достаточно большой концентрацией фотометрируемого соединения c_2. Таким образом, вся шкала измерительного прибора оказывается настроенной на измерение концентраций c в диапазоне от c_2 до ∞ (рис. 11.46, *а*).

При измерении *низких* значений оптической плотности условный 0% пропускания устанавливают по раствору с известной малой концентраци-

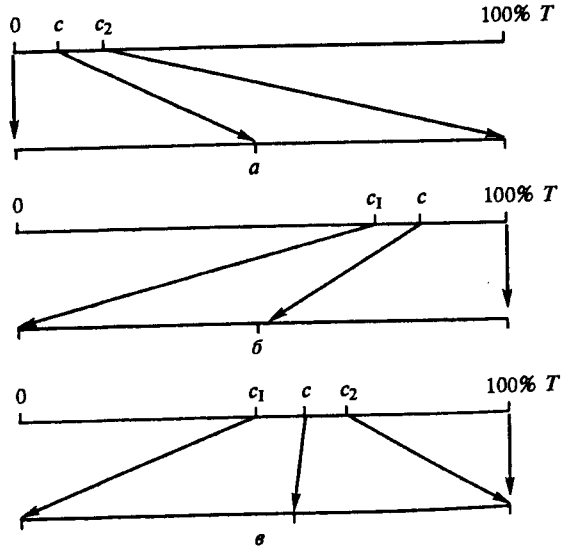


Рис. 11.46. Методы расширения шкалы в дифференциальной спектрофотометрии: *а* — высокая оптическая плотность; *б* — низкая оптическая плотность; *в* — предельная точность. Верхние шкалы — истинные, нижние шкалы — условные значения пропускания

ей фотометрируемого вещества c_1, а 100% — по раствору сравнения с $c_2 = 0$ (как в абсолютном способе). Теперь шкала прибора настроена на измерение концентраций от 0 до c_1 (рис. 11.46, *б*).

Наконец, можно использовать комбинацию двух предыдущих способов, устанавливая 0% пропускания по раствору с концентрацией c_1, а 100% — по раствору с концентрацией c_2, используемому при последующих измерениях в качестве раствора сравнения ($c_2 < c_1$). В этом случае шкала настроена на измерение концентраций в диапазоне от c_2 до c_1 (рис. 11.46, *в*). Этот способ градуировки шкалы называется способом *предельной точности*.

Как видно из рис. 11.46, в любом варианте дифференциального способа шкала измерительного прибора оказывается настроенной на более узкий диапазон определяемых концентраций, чем при абсолютном способе измерений. Таким образом, шкала оказывается как бы растянутой. В этом случае разность интенсивностей световых потоков, прошедших через раствор сравнения и анализируемый раствор, больше, чем при абсолютном способе измерений, поэтому точность результатов возрастает. Применение дифференциального способа при определении высоких концентраций во многих случаях позволяет достичь точности спектрофотометрического анализа, сравнимой с точностью химических методов.

Наиболее ответственным этапом при проведении дифференциальных спектрофотометрических измерений является выбор концентрации раствора сравнения. При определении высоких концентраций желательно выбирать концентрацию c_2 так, чтобы она была меньше и как можно ближе к предполагаемой концентрации анализируемого раствора c (при определении низких концентраций, соответственно, величина c_1 должна быть больше и как можно ближе к c). Если концентрация анализируемого раствора даже ориентировочно неизвестна, то для выбора раствора сравнения сначала готовят серию стандартных растворов с концентрациями c_i, изменяющимися с постоянным шагом $\Delta c = c_{i+1} - c_i$. Затем измеряют оптические плотности ΔA_i каждого последующего раствора (c_{i+1}) по отношению к предыдущему (c_i) и выбирают в качестве раствора сравнения такой i-й раствор, для которого произведение $c_i \Delta A_i$ максимально.

Производная спектрофотометрия

Если дифференциальная спектрофотометрия позволяет повысить точность результатов спектрофотометрического анализа, то производная спектрофотометрия — селективность и во миогих случаях чувствительность. В производной спектрофотометрии аналитическим сигналом служит не оптическая плотность A, а ее производная $d^n A / d\lambda^n$. В настоящее время используют производные от первого до пятого порядков. Для производных

спектров поглощения, построенных в координатах $\lambda - d^n A / d\lambda^n$, точно так же, как и для исходных (в координатах $\lambda - A$), выполняется и линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации поглощающего вещества, и аддитивность аналитических сигналов при наличии в системе нескольких поглощающих компонентов. Однако производные спектры обладают значительно более четко выраженной структурой, чем исходные, поскольку ширина спектральной полосы при дифференцировании уменьшается. Выбор подходящего порядка дифференцироваиия часто позволяет добиться полного разделения спектральных полос компонентов. Кроме того, при дифференцировании для острых, узкополосных пиков высота возрастает, а для пологих широких полос — уменьшается по сравнению с исходным спектром. В качестве примера на рис. 11.47 представлены исходный и производные спектры поглощения двух компонентов, различающиеся шириной полос, и спектры их смеси. В исходном спектре полосы поглощения компонентов сильно перекрываются, и непосредственное определение одного компонента на фоие другого невозможно. В производном спектре 4-го порядка сигнал компонента *2* при всех длинах волн практически отсутствует, а спектр смеси почти совпадает со спектром чистого компонента *1*.

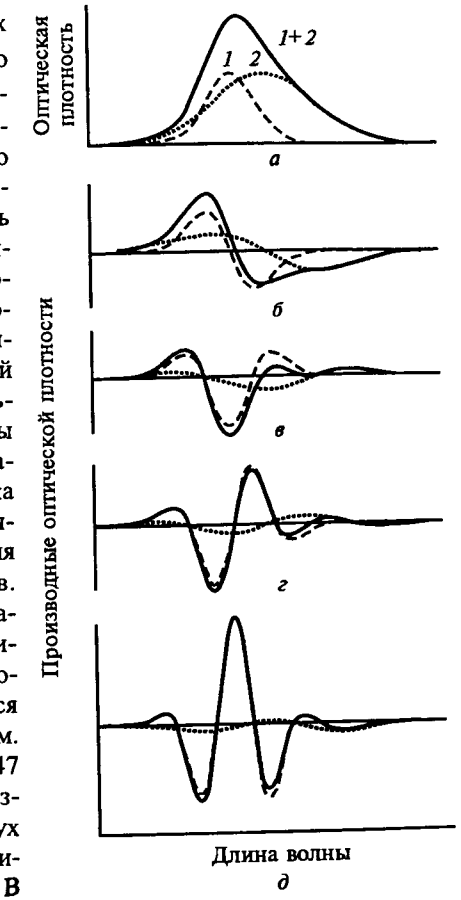


Рис. 11.47. Исходный (*а*) и производные (*б*—*д*) спектры растворов чистых веществ *1* и *2* (штриховые и пунктирные линии) и их смеси (сплошные линии)

Дифференцирование спектров осуществляют как аппаратными средствами (аналоговые дифференцирующие устройства), так и численными методами (в спектрофотометрах, снабженных микропроцессорами).

Производная спектрофотометрия — современный вариант спектрофотометрического метода аиализа, находящий все большее применение, особенно при анализе сложных многокомпонентных систем. Оиа часто

позволяет одновременно определять несколько компонентов в одной пробе без использования специальных математических приемов обработки спектров (см. ниже), а также идентифицировать вещества по их производным спектрам поглощения. Однако при использовании производной спектрофотометрии необходимо учитывать, что форма и характеристики производных спектров сильно зависят от инструментальных параметров их регистрации (скорость сканирования спектра, частота регистрации оптических плотностей, ширина щели монохроматора и др.). Хорошо воспроизводимые результаты можно получить только при использовании прибора одного и того же типа в идентичных условиях регистрации спектра. При переходе к прибору другого типа методику необходимо специально адаптировать. Кроме того, при многократном дифференцировании погрешности результатов существенно возрастают. Поэтому на практике чаще всего используют производные спектры 1—2 порядков.

Спектрофотометрический анализ многокомпонентных систем

Как неоднократно отмечалось, перекрывание спектров поглощения отдельных компонентов представляет собой одну из наиболее серьезных проблем спектрофотометрического метода анализа. Однако возможно определять индивидуальные компоненты и в условиях перекрывания их спектров, если использовать специальные математические методы обработки спектральных данных.

В основе спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем лежит закон аддитивности оптических плотностей [см. уравнение (11.47)]. Пусть в системе присутствует n поглощающих компонентов с концентрациями c_1, c_2, ..., c_n. Выберем n различных длин волн и для каждой из них запишем уравнение вида (11.47):

$$\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon_{1,1} l c_1 + \varepsilon_{1,2} l c_2 + \ldots + \varepsilon_{1,n} l c_n \\ A_2 &= \varepsilon_{2,1} l c_1 + \varepsilon_{2,2} l c_2 + \ldots + \varepsilon_{2,n} l c_n \\ &\ldots \\ A_n &= \varepsilon_{n,1} l c_1 + \varepsilon_{n,2} l c_2 + \ldots + \varepsilon_{n,n} l c_n, \end{aligned} \qquad (11.50)$$

где A_i — оптическая плотность смеси при i-й длине волны; c_j — концентрация j-го компонента; $\varepsilon_{i,j}$ — молярный коэффициент поглощения j-го компонента при i-й длине волны.

Система уравнений (11.50) представляет собой систему из n линейных уравнений с n неизвестными концентрациями. Если все молярные коэффициенты поглощения $\varepsilon_{i,j}$ известны (их можно определить экспериментально, используя стандартные растворы чистых компонентов), то такая система легко решается методами линейной алгебры.

При анализе многокомпонентных систем, особенно при большом числе компонентов или малых различиях в их спектрах, необходимо иметь в виду, что даже небольшие погрешности экспериментальных данных могут привести к очень большим погрешностям рассчитанных величин концентраций. Для повышения точности результатов используют специальные математические методы, позволяющие оптимальным образом выбирать рабочие длины волн, обрабатывать спектры, измеренные при $m > n$ длинах волн и отделять полезную информацию от погрешностей (шумов). Разработкой, исследованием и использованием таких методов занимается специальная отрасль аналитической химии — хемометрика, бурно прогрессирующая в последние годы.

Методы спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем находят применение не только при решении прикладных задач. Возможность одновременного определения равновесных концентраций отдельных химических форм в их смеси позволяет использовать спектрофотометрию для изучения химических равновесий в растворах. Спектрофотометрия — один из самых распространенных методов определения числа индивидуальных компонентов в их смесях, стехиометрического состава образуемых ими соединений и расчета констант химических равновесий (кислотной и основной диссоциации, устойчивости комплексов и др.).

11.4.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Основы методов

Колебания молекул. Рассмотрим двухатомную молекулу. Ядра ее совершают малые колебания около положения равновесия (рис. 11.48). Этим колебаниям отвечает дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней. Для решения задачи о происхождении колебательного спектра двухатомной молекулы необходимо знать зависимость ее потенциальной энергии от межъядерного расстояния.

В приближении гармонического осциллятора, когда сила F, возвращающая ядра в положение равновесия r_0, пропорциональна смещению их из положения равновесия $(r - r_0)$ и направлена в сторону, противоположную смещению, т. е.

$$F = -K(r - r_0), \qquad (11.51)$$

потенциальная энергия двухатомной молекулы U описывается параболой:

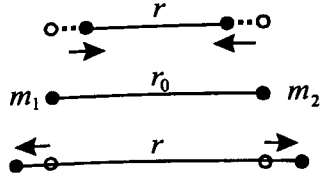


Рис. 11.48. Различные фазы колебания двухатомной молекулы

$$U = K\frac{(r-r_0)^2}{2}, \qquad (11.52)$$

где K — силовая постоянная, или константа упругости связи.

Функции (11.52) отвечает набор эквидистантных (равноотстоящих) колебательных уровней:

$$E_v = h\nu_0\left(v+\frac{1}{2}\right), \qquad (11.53)$$

где E_v — энергия колебательного уровня; ν_0 — частота колебания гармонического осциллятора; $v = 0, 1, 2, \ldots$ — колебательное квантовое число.

Для гармонического осциллятора разрешены лишь переходы между соседними колебательными уровнями: $\Delta v = \pm 1$. Поэтому его спектр состоит всего из одной полосы с частотой ν_0, которая зависит от силовой постоянной связи K и приведенной массы μ:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}, \qquad (11.54)$$

где $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$; m_1 и m_2 — массы ядер.

Силовая постоянная является важнейшей характеристикой химической связи. В табл. 11.4 приведены значения силовых постоянных и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул. Из таблицы видно, что с увеличением энергии химической связи ее силовая постоянная возрастает.

Таблица 11.4. **Силовые постоянные и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул**

Молекула	$K\cdot10^{-2}$, Н/м	D, кДж/моль
HF	8,8	568,6
HCl	4,8	427,9
HBr	3,8	362,9
HI	2,9	294,7
CO	18,7	1070,9
NO	15,5	637,6

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения. Потенциальную энергию такой молекулы приближенно можно представить в виде суммы потенциальных энергий связей и валентных углов и в гармоническом приближении описать набором силовых постоянных, характеризующих жесткость связей, валентных углов и учитывающих их взаимодействие. Например, нелинейную трехатомную

молекулу ABC (рис. 11.49) можно описать набором из шести силовых постоянных: связей *1* и *2*, валентного угла α (или деформационной силовой постоянной), взаимодействия связей *1* и *2*, взаимодействия связей *1* и *2* с валентным углом α. Это позволяет сложное колебательное движение многоатомной молекулы представить в виде суперпозиции так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс остается неизменным. Число нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в молекуле. У N-атомной нелинейной молекулы имеется $(3N-6)$ колебательных степеней свободы, а у линейной — $(3N-5)$. Энергия каждого нормального колебания квантована и выражается формулой (11.53), отвечающей энергии гармонического осциллятора, а полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний:

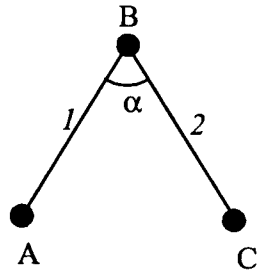


Рис. 11.49. Нелинейная трехатомная молекула ABC

$$E = \sum_{i=1}^{\rho} E_i = h\sum_{i=1}^{\rho}\nu_{0i}\left(v_i+\frac{1}{2}\right), \qquad (11.55)$$

где E_i и ν_{0i} — энергия и частота i-го нормального колебания; ρ — число нормальных колебаний. Согласно правилу отбора в колебательном спектре многоатомной молекулы должны проявляться лишь частоты нормальных колебаний ν_{0i}, отвечающие переходам $\Delta v_i = \pm 1$.

Рассматривая колебания молекул, мы ограничились гармоническим приближением. Реальные колебания в большей или меньшей степени ангармоничны, т. е. не отвечают уравнению (11.51). Вследствие ангармоничности в колебательном спектре двухатомной молекулы помимо полосы с частотой ν_0, называемой основной, или фундаментальной, появляются полосы *обертонов*: $\sim 2\nu_0$ (первый обертон), $\sim 3\nu_0$ (второй обертон) и т. д., а в спектре многоатомной молекулы в месте с полосами нормальных колебаний ν_{0i} и их обертонов ($\sim 2\nu_{0i}, \sim 3\nu_{0i}$ и т. д.) присутствуют полосы составных частот ($\nu_{0i} \pm \nu_{0j}$).

Нормальные колебания принято подразделять на валентные (ν), характеризующиеся движением атомов по осям связей, и деформационные (δ, π, r, τ) при которых изменяются валентные углы, в то время как длины связей практически не меняются (рис. 11.50). Частоты валентных колебаний значительно выше (более, чем на порядок) частот деформационных колебаний. Это объясняется тем, что силовые постоянные связей в

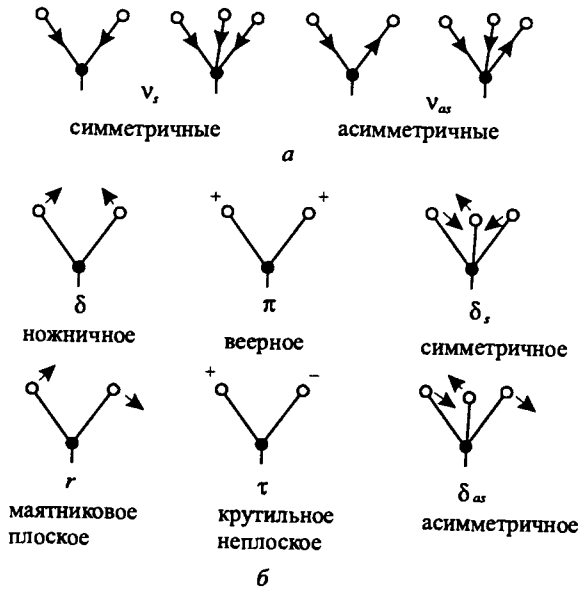


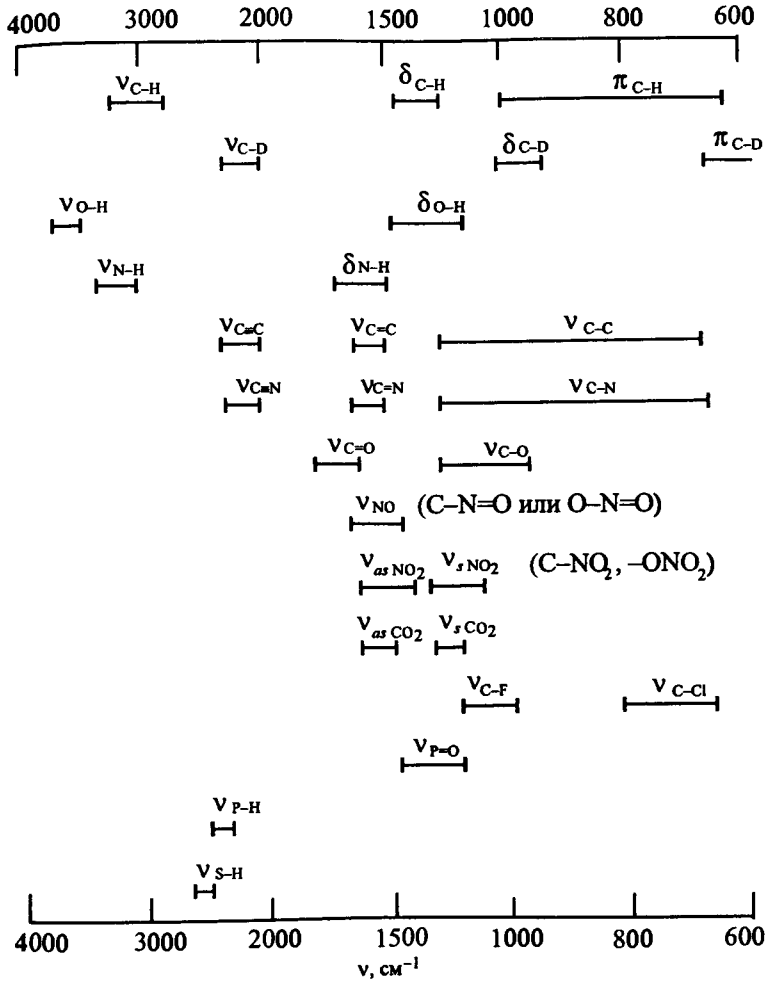
Рис. 11.50. Формы валентных (*а*) и деформационных (*б*) колебаний:

стрелками обозначены направления смещения ядер. Знаки «+» и «–» обозначают колебания в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка («+» — к читателю, «–» — от читателя)

несколько раз больше деформационных силовых постоянных. У известных в настоящее время молекул частоты нормальных колебаний располагаются в инфракрасной области спектра от 4000 до 100 $см^{-1}$.

При нормальном колебании все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, однако амплитуды их колебаний могут существенно различаться. Возможен случай, когда при данном нормальном колебании амплитуда колебаний ядер одной из связей значительно превосходит амплитуды колебаний всех остальных ядер молекулы. Тогда частоту данного нормального колебания условно приписывают (относят) колебанию именно этой связи. Если частота, соответствующая колебанию определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы, содержащей эту связь, к другой, то такую частоту называют *характеристической*. Наличие в колебательном спектре характеристических частот (полос) однозначно указывает на присутствие в молекуле вещества соответствующих им связей. Концепция характеристических частот широко используется для проведения структурно-группового анализа веществ по их колебательным спектрам. Для подобного рода анализа неорганических и органических веществ существуют специальные корреляционные таблицы (табл. 11.5).

Таблица 11.5. **Характеристические частоты некоторых функциональных групп в органических соединениях**



Спектры ИК и комбинационного рассеяния. Колебательные спектры регистрируют в форме *инфракрасных спектров* (ИК-спектров) или *спектров комбинационного рассеяния* (спектров КР, рамановских спектров).

ИК спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области. Спектр КР возникает при облучении вещества монохроматическим светом ультрафиолетового или видимого диапазона. Под воздействием монохроматического светового потока с частотой $h\nu$ молекулы ве-

щества поляризуются и рассеивают свет с частотой ν (*релеевское рассеяние*), а также с частотами $\nu \pm \nu_{0i}$ (*комбинационное рассеяние*), где ν_{0i} — частота нормальных колебаний молекулы. Таким образом, колебательные частоты наблюдаются в виде комбинационных смещений частоты возбуждающего света ν в ультрафиолетовой или видимой области спектра. Частоты $\nu - \nu_{0i}$ называют *стоксовыми*, а частоты $\nu + \nu_{0i}$ — *антистоксовыми*.

Комбинационное рассеяние света открыто в 1928 г. Мандельштамом и Ландсбергом на кристаллах и одновременно индийскими физиками Раманом и Кришнаном на жидкостях. Советские ученые опубликовали свои результаты после продолжительных экспериментов, тогда как Раман сразу же послал краткое сообщение в английский журнал Nature, что и обеспечило ему приоритет и присуждение в 1930 г. Нобелевской премии по физике. За рубежом спектроскопию комбинационного рассеяния называют рамановской спектроскопией.

Возникновение спектра КР можно представить следующим образом. Квант падающего излучения $h\nu$ взаимодействует с молекулой, находящейся в основном или возбужденном колебательном состоянии. Если взаимодействие является упругим, то энергетическое состояние молекулы не меняется и частота рассеянного излучения будет такая же, как и падающего, т. е. ν. В спектре КР появляется релеевская полоса. В случае неупругого взаимодействия происходит обмен энергией между квантом излучения $h\nu$ и молекулой:

$$h\nu + E'_v = h\nu_r + E''_v, \qquad (11.56)$$

где ν_r — частота рассеянного фотона; E'_v и E''_v — начальная и конечная колебательные энергии молекулы. При этом возможны два варианта.

Вариант 1. Молекула, находящаяся в основном колебательном состоянии, заимствует часть энергии падающего света и переходит на более высокий колебательный уровень ($E'_v < E''_v$). В результате падающий свет рассеивается при пониженной частоте ($\nu_r < \nu$) и в спектре КР появляется стоксова полоса.

Вариант 2. Обладающая более высокой колебательной энергией молекула при взаимодействии с фотоном $h\nu$ переходит на основной колебательный уровень ($E'_v > E''_v$), отдавая часть своей энергии. В этом случае падающий свет рассеивается при повышенной частоте ($\nu_r > \nu$) и в спектре КР возникает антистоксова полоса.

Энергия фотонов возбуждающего света $h\nu$ должна быть меньше энергии электронного возбуждения молекулы. В противном случае может возникнуть флуоресценция, перекрывающая спектр КР.

Помимо полос с частотами $\nu \pm \nu_{0i}$, называемых полосами первого порядка, в спектрах КР веществ вследствие ангармоничности колебаний

молекул могут появляться полосы второго ($\nu \pm 2\nu_{0i}$), третьего ($\nu \pm 3\nu_{0i}$) и более высоких порядков, а также полосы, отвечающие составным колебательным частотам $\nu \pm (\nu_{0i} + \nu_{0j})$.

Не все колебательные переходы будут активны (наблюдаться) в ИК-спектре или спектре КР. В ИК спектре активны те нормальные колебания, которые вызывают изменение дипольного момента молекулы. Интенсивность полосы в ИК спектре тем больше, чем сильнее меняется дипольный момент молекулы при данном нормальном колебании. У молекул с ионными связями интенсивность полос поглощения будет максимальной. Обертоны и составные частоты, как правило, малоинтенсивны и не всегда наблюдаются в ИК спектре.

В спектре КР активны те нормальные колебания, при которых изменяется поляризуемость молекулы. Наиболее интенсивные полосы в спектре КР присущи неполярным молекулам с ковалентными связями (например, H_2, O_2, Cl_2). Поскольку при обычных температурах возбужденные колебательные состояния заселены существенно меньше основного, то интенсивность антистоксовых полос оказывается заметно ниже, чем стоксовых (рис. 11.51). Полосы второго, третьего и более высоких порядков, а также полосы, отвечающие составным частотам, обычно малоинтенсивны и в спектре КР наблюдаются редко. С повышением интенсивности возбуждающего монохроматического света интенсивность полос КР возрастает.

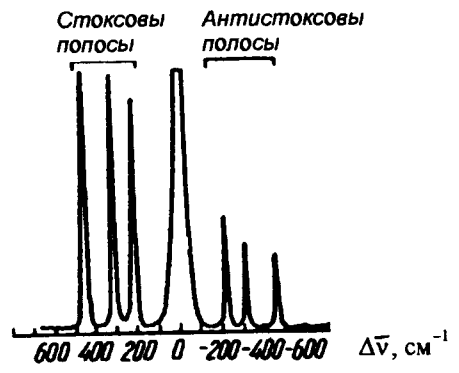


Рис. 11.51. Спектр КР жидкого CCl_4, полученный при возбуждении He–Ne лазером при 632,8 нм (сильный сигнал $\Delta\nu = 0$ связан с релеевским рассеянием)

Интенсивность некоторых полос в спектре КР может возрастать в тысячи и даже десятки тысяч раз, если частота возбуждающего света ν приближается к частоте разрешенного электронного перехода молекулы. Это явление получило название *резонансного КР* (РКР) *света*.

Для молекул, имеющих центр симметрии, справедливо *правило альтернативного запрета*: колебания, симметричные относительно центра симметрии, активны в спектре КР и неактивны (не наблюдаются) в ИК спектре; колебания, асимметричные относительно центра симметрии, активны в ИК-спектре и неактивны в спектре КР.

Полный набор колебательных частот молекулы может быть получен лишь на основе совместного анализа ИК-спектров и спектров КР и, таким

образом, ИК-спектроскопия и спектроскопия КР являются взаимно дополняющими методами. Однако использование обоих методов не всегда оправдано, иногда следует отдать предпочтение одному из них. В частности, бессмысленно использовать ИК-спектроскопию для изучения водных растворов, поскольку вода интенсивно поглощает инфракрасное излучение. Напротив, комбинационное рассеяние воды является весьма слабым. Именно поэтому для изучения водных растворов следует применять спектроскопию КР.

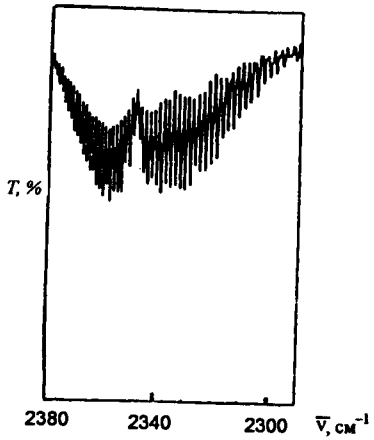


Рис. 11.52. Вращательная структура полосы асимметричных валентных колебаний газообразного CO_2

Полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах и спектрах КР, часто имеют сложную структуру. Ее появление у веществ в газообразном состоянии связано с тем, что изолированные молекулы могут достаточно свободно вращаться. Каждый колебательный переход в молекуле, обладающий запасом вращательной энергии, сопровождается большим числом вращательных переходов. Поэтому в спектрах наряду с колебательными полосами по обе стороны от них присутствуют и полосы, отвечающие колебательно-вращательным переходам (рис. 11.52). По мере усложнения молекул веществ разрешение спектров уменьшается и наблюдаются широкие колебательно-вращательные полосы.

У кристаллических веществ вращательная структура не наблюдается. Однако вследствие взаимодействия молекул в кристалле в ряде случаев может наблюдаться расщепление полос, появление вместо одной нескольких полос (мультиплетов). Наблюдаемые эффекты объясняют снятием вырождения и запретов иа переходы.

Сильное уширение полос в спектрах твердых и жидких веществ, а также их концентрированных растворов может быть связано с образованием водородных связей между полярными группами соседних молекул.

Техника и практическое применение

Приборы и методика регистрации ИК спектров и спектров КР. ИК спектры веществ регистрируют ИК спектрометрами в виде кривых пропускания $T,\% - \nu$ и оптической плотности $A - \nu$. По принципу устройства ИК спектрометры можно разделить на диспергирующие (снабженные анализаторами частоты диспергирующего типа) и недиспергирующие (с анализаторами частоты модулирующего типа). К приборам первого типа относятся сканирующие спектрометры, а к приборам второго типа — фурье-спектрометры. Сканирующие спектрометры построены на базе монохроматора и подробно рассмотрены в разд. 11.2. В фурье-спектрометрах вместо монохроматоров применяют интерферометры (см. разд. 11.2).

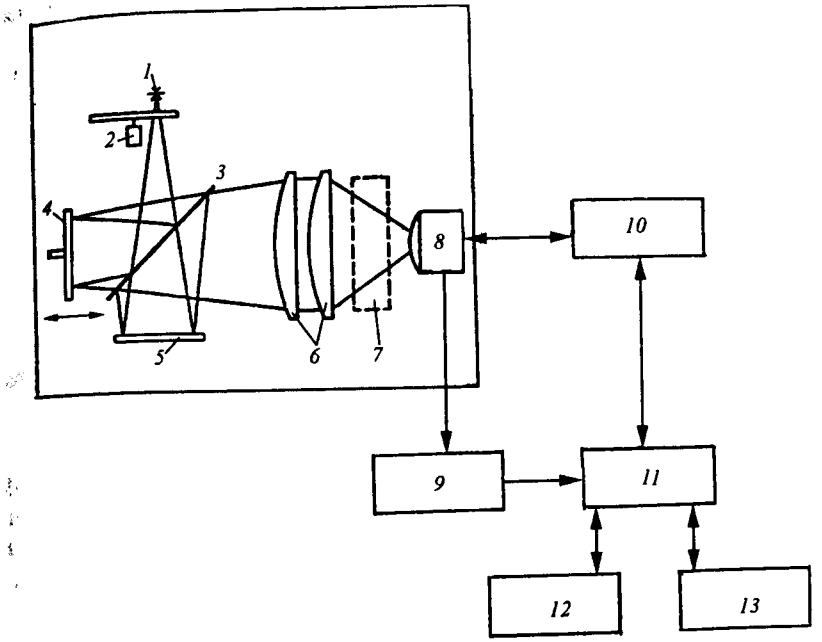


Рис. 11.53. Блок-схема фурье-спектрометра:
1 — источник излучения; *2* — прерыватель; *3* — светоделитель; *4* — подвижное зеркало; *5* — неподвижное зеркало; *6* — система линз; *7* — кюветное отделение; *8* — детектор; *9* — аналого-цифровой преобразователь; *10* — контроллер; *11* — компьютер; *12* — цифровая печать; *13* — дисковая память

Принципиальная блок-схема фурье-спектрометра, построенного на базе интерферометра Майкельсона, приведена на рис. 11.53. Регистрация всего спектра фурье-спектрометром занимает несколько секунд, в то время как для записи спектра сканирующими ИК-спектрометрами требуется несколько минут. По сравнению со сканирующими ИК-спектрометрами фурье-спектрометры обладают большей разрешающей способностью. С их помощью можно регистрировать ИК-спектры разбавленных растворов и сорбированных монослоев веществ. Кроме того, у фурье-спектрометров фильтрация рассеянного излучения осуществляется значительно проще. В настоящее время фурье-спектрометры вытеснили

сканирующие ИК-спектрометры при регистрации спектров в далекой инфракрасной области: 400—10 $см^{-1}$.

Для регистрации ИК-спектров образцов применяют разнообразные методики. Газообразные образцы исследуют в специальных газовых кюветах. Газовая кювета представляет собой цилиндр длиной около 10 см с прозрачными в инфракрасной области спектра окнами из KBr или CaF_2 на торцах и вакуумными кранами для наполнения исследуемым газом и его откачки. Существуют многоходовые газовые кюветы, в которых с помощью зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка лучей через слой газа. В таких кюветах общая длина пути пучка лучей через исследуемый газ может составлять от 1 до 10 м.

Чистые жидкости исследуют в виде тонких пленок, получаемых сдавливанием капли жидкости между двумя пластинками, изготовленными из галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов (LiF, CaF_2, KBr).

Исследуемый раствор помещают в кюветы. Обычно кювета состоит из двух пластинок (или окон из LiF, CaF_2, KBr) с тефлоновой прокладкой между ними, задающей толщину поглощающего слоя. Прокладки имеют толщину 0,01—1 мм. Растворы вводятся и извлекаются из кюветы через специальные отверстия. Существуют также кюветы регулируемой толщины. В таких кюветах прокладка отсутствует. Одно окно кюветы закреплено, а другое в поршневом уплотнении перемещается с помощью тщательно отградуированного микрометрического винта, позволяющего плавно менять толщину поглощающего слоя от 0,01 до 1 мм и более.

Концентрация образца в растворе варьируется в пределах 0,01—1 М. В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос. Наиболее употребительны бензол, хлороформ, тетрахлорид углерода, тетрахлорэтилен, ацетонитрил, диоксан.

Подготовку твердых образцов для регистрации их ИК спектров осуществляют двумя способами: 1) готовят мелкодисперсную суспеизию образца в вазелиновом масле или других иммерсионных жидкостях, например перфторкеросине; 2) прессуют таблетки из KBr, содержащих тоикодисперсионный образец.

Для регистрации спектров КР используют спектрометры КР. Как уже отмечалось выше, интенсивность линий КР зависит от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в современных спектрометрах КР применяют исключительно высокоинтенсивные монохроматические источники — лазеры: гелий-неоновый ($\lambda = 632{,}8$ нм), аргоновый ($\lambda = 488{,}0$ нм) и криптоновый ($\lambda = 530{,}8$ нм и 647,1 нм).

Из всех существующих моделей лазерных спектрометров КР наибольшее распространение получили модели, построенные по традиционной оптической схеме, с регистрацией рассеянного излучения под прямым углом к падающему лазерному пучку. Спектры КР представляют в виде кривых зависимости интенсивности рассеянного излучения от величины сдвига частоты возбуждающего света.

Лазерные спектрометры КР позволяют получать спектры веществ в любых агрегатных состояниях. Для регистрации спектров газов используют многоходовые газовые кюветы объемом несколько $см^3$. Внутри такой кюветы лазерный луч совершает до 100 ходов, в результате чего общая длина пути луча через исследуемый газ может достигать ~1,5 м.

Жидкие образцы или растворы помещают в пробирки (ампулы) или капилляры. Концентрация исследуемого раствора обычно составляет 0,1—1 М. Использование метода РКР света позволяет снизить ее до 10^{-4}—10^{-3} М

Монокристаллы, полимеры и волокна исследуют непосредственно. Порошкообразные вещества прессуют в виде таблеток KBr.

Идентификация и структурно-групповой анализ. Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. В настоящее время имеются атласы ИК-спектров и спектров КР для различных классов оргаиических, элементоорганических и неорганических веществ, в которых указаны условия подготовки образцов и регистрации спектров, а также модели спектрометров.

Идентификация иеизвестного вещества по его ИК спектру или спектру КР заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе. Учитывая, что колебательиые спектры, зарегистрированные на различных спектрометрах или в различиых условиях, могут отличаться между собой, важнейшим условием сравнения спектров является стандартизация условий их регистрации. Информационно-поисковые системы, созданные на базе современной электронно-вычислительной техники, помогают отыскать нужный спектр в атласе.

Совпадение спектральной кривой исследуемого вещества со спектральиой кривой эталона свидетельствует об идентичности двух веществ. Отсутствие в спектре исследуемого вещества полос, наблюдаемых в спектре образца сравнения, однозначио указывает на то, что эти вещества различны. Присутствие в спектре исследуемого вещества большего числа полос по сравнеиию со спектром эталона может быть объяснено как загрязиением исследуемого вещества, так и различием обоих веществ.

При идентификации молекул органических веществ особое виимание уделяют области спектра 1300—600 $см^{-1}$. В эту область попадают полосы, отвечающие колебаниям одинарных связей C–C, C–N, C–O, а также многие деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос к отдельным связям невозможно, однако весь набор полос в этой области спектра является харак-

теристикой ядерного остова (скелета) молекулы в целом. Эту область называют областью отпечатков пальцев. По колебательным спектрам в этой области можно идентифицировать даже изомеры (рис. 11.54).

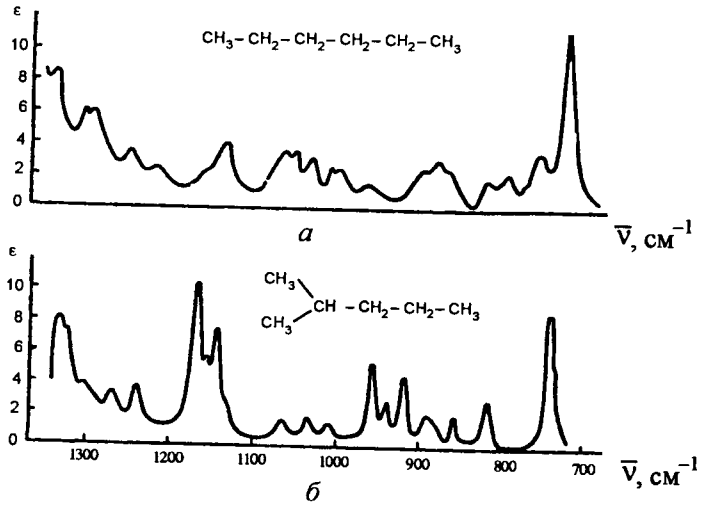


Рис. 11.54. ИК-спектры *н*-гексана (*а*) и 2-метилпентана (*б*)

С помощью колебательных спектров можно проводить качественный анализ смесей веществ неизвестного или частично известного состава. Если требуется определить примесь в каком-либо веществе, то можно в канал сравнения ИК спектрометра поместить кювету регулируемой толщины с основным веществом и, плавно меняя толщину кюветы, полностью скомпенсировать поглощение основного вещества. В результате ИК-спектрометр будет регистрировать лишь спектр примеси. Ее идентифицируют, пользуясь атласом ИК-спектров. Качественный анализ смесей веществ неизвестного состава проводят после разделения компонентов смеси методом экстракции, хроматографии, фракционной перегонки, осаждения и т. д.

Метод колебательной спектроскопии позволяет получить информацию о наличии или отсутствии тех или иных групп атомов в молекуле вещества. Используя данные о характеристичности частот в совокупности с результатами элементного анализа и другими физико-химическими исследованиями (электронные спектры поглощения, спектры ЯМР), можно установить структуру вещества. Например, если в спектре вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, наблюдаются полосы в области 1300—700 см$^{-1}$ (колебания углеродного скелета), полосы в области 3000 см$^{-1}$ (валентные колебания С–Н) и полоса при 3700 см$^{-1}$ (валентное колебание О–Н), то согласно корреляционной диаграмме (см. табл. 11.5), можно отождествить указанное вещество с алифатическим спиртом.

Методы колебательной спектроскопии могут применяться для обнаружения и идентификации промежуточных продуктов в химических реакциях и установления их структуры. Так, методом ИК-спектроскопии было установлено, что при реакции гидрирования олефинов молекулярным водородом в присутствии трифенилфосфинового комплекса родия $Rh[P(C_6H_5)_3]_3Cl$ сначала образуется гидридное соединение родия: в спектре появляется полоса ~2000 см$^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию Rh–H. Полученное промежуточное соединение взаимодействует с молекулой олефина с образованием насыщенного углеводорода.

Колебательные спектры многоатомных молекул весьма сложны, и отнесение полос в этих спектрах к колебаниям отдельных связей (групп) при проведении структурно-группового анализа — непростая задача. В этом случае полезно исследовать колебательные спектры изотопозамещенных молекул. При изотопном замещении потенциальная энергия молекул, а следовательно и силовые постоянные не меняются, различие в частотах изотопозамещенных молекул обусловлено лишь эффектом масс. У двухатомной молекулы относительное смещение частот будет определяться в соответствии с уравнением (11.54) соотношением

$$\frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}, \qquad (11.57)$$

где μ и μ' — приведенные массы изотопных молекул.

Изотопный эффект сильнее всего проявляется при замещениях легких атомов. Наиболее распространено замещение водорода на дейтерий с целью отнесения полос валентных и деформационных колебаний связей С–Н, N–H, О–Н и др. Замена водорода на дейтерий вызывает понижение частот валентных и деформационных колебаний указанных связей в $\sim\sqrt{2}$ раз.

Количественный анализ. Колебательную спектроскопию используют преимущественно для количественного определения органических веществ. Определение одного вещества методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения. Для внесения поправок на частичное рассеяние инфракрасного излучения и перекрывание соседних полос поглощения посторонних веществ необходимо провести базовую линию и найти I_0 и I (рис. 11.55). Хотя выбор точек для проведения базовой линии в известной степени произволен, это не имеет существенного значения, если в спектрах образцов сравнения, применяемых для построения градуировочного графика, эти точки выбираются точно таким же способом и не наблюдается наложения новых посторонних полос.

Анализ смесей веществ методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей (см. разд. 11.4.1).

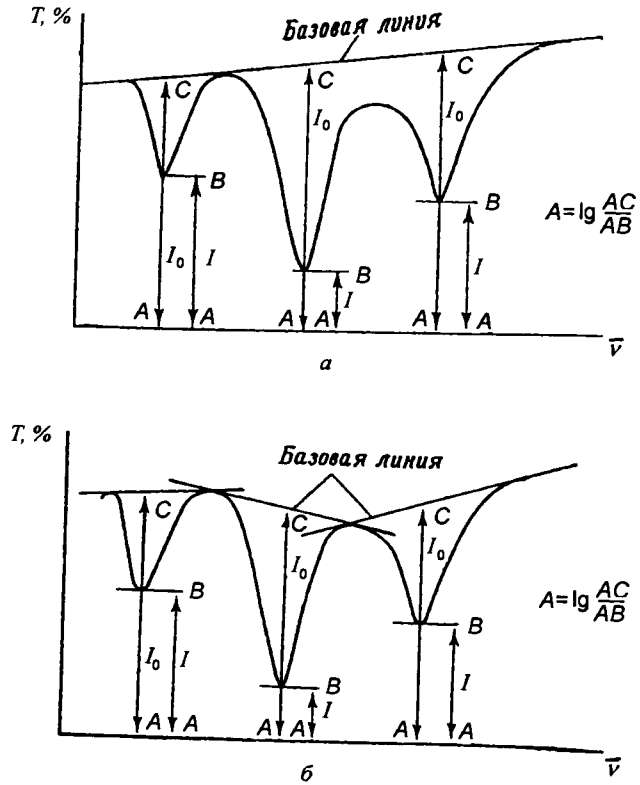


Рис. 11.55. Два способа построения базовой линии

Поскольку величины молярных коэффициентов поглощения в этом случае невелики ($\varepsilon \sim 1-1\cdot10^3$), пределы обнаружения веществ методом ИК-спектроскопии достаточно высоки (табл. 11.6).

Таблица 11.6. **Пределы обнаружения, относительное стандартное отклонение s_r и области применения методов колебательной спектроскопии**

Метод	Предел обнаружения, % масс.	s_r	Область применения
ИК-спектроскопия	10^{-1}—10	0,05—0,20	Анализ газов, жидкостей и твердых веществ
Спектроскопия КР	10^{-1}—10	0,05—0,20	То же
Спектроскопия РКР	10^{-4}—10^{-1}	0,05—0,20	Анализ газов, жидкостей, определение загрязнений в воздухе

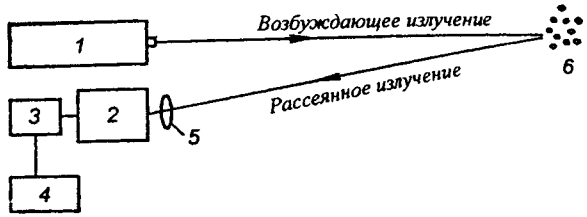


Рис. 11.56. Блок-схема установки дистационного детектирования загрязняющих веществ в атмосфере:
1 — мощный импульсный лазер; *2* — монохроматор; *3* — детектор; *4* — регистрирующее устройство; *5* — фокусирующая оптика; *6* — молекулы загрязняющих веществ в атмосфере

Количественный анализ по спектрам КР основывается на прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью рассеянного света I и числом молекул N в единице объема:

$$I = k_r i N , \qquad (11.58)$$

где k_r — коэффициент пропорциональности, зависящий от условий эксперимента (оптические характеристики спектрометра, мощность источника возбуждающего света); i — интенсивность рассеянного излучения, приходящегося на одну молекулу.

Еще одно направление практического использования спектроскопии РКР — дистанционное определение загрязнений в атмосфере. Схема такой установки приведена на рис. 11.56. В качестве источника излучения используют мощные импульсные лазеры.

11.4.3. Молекулярная люминесценция

Все вещества при сильном нагревании начинают излучать электромагнитную энергию. Излучение нагретых веществ называют тепловым равновесным излучением. Однако некоторые вещества излучают электромагнитную энергию без нагревания — при комнатной температуре. Такое излучение называют люминесценцией, а люминесцентные вещества — люминофорами. В отличие от теплового, люминесценция является неравновесным излучением.

Существует достаточно много определений люминесценции. Наиболее удачным, характеризующим суть этого явления, является определение, данное В. Л. Левшиным: «Люминесценция — это свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное».

Отсюда следует, что для возбуждения люминесценции необходимо подводить энергию извне, поскольку она теряется при излучении. Поэтому виды люминесценции вполне естественно классифицировать по внешнему источнику возбуждения энергии (табл. 11.7).

Таблица 11.7. **Классификация методов люминесценции по способам возбуждения**

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона	Фотолюминесценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодолюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция, или кандолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболюминесценция
Энергия химических реакций	Хемилюминесценция

Наиболее часто в аналитической практике используют фотолюминесценцию и хемилюминесценцию; эти методы мы и рассмотрим в настоящем разделе. Атомная и рентгеновская флуоресценция см. разд. 11.3.4 и 11.3.5.

Чем привлекает аналитиков метод молекулярной люминесцентной спектроскопии по сравнению с молекулярной абсорбционной? Прежде всего бóльшей чувствительностью. Это обусловлено тем, что люминесцентный метод относится к силовым, в котором выходной сигнал увеличивается с увеличением интенсивности источника излучения. Для большинства определяемых этим методом соединений пределы обнаружения не превышают 10^{-3} мкг/мл. Напомним, что в абсорбционной спектроскопии эта величина на один-два порядка больше.

В идеальных условиях (высокие значения кваитовых выходов люминесценции, молярных коэффициентов поглощения, отсутствие поправки на контрольный опыт и др.), даже применяя в качестве источника возбуждения лампы, удается достичь пределов обнаружения на уровне пикограммов в миллилитре. В модельных экспериментах с родамином 6Ж, сорбированном на отдельных частицах кремнезема диаметром 10 мкм, при использовании флуоресцентного микроскопа с лазером в качестве источника возбуждения излучения удалось определить ≈ 8000 молекул красителя ($\approx 6 \cdot 10^{-18}$ г), сорбированных на индивидуальной частице.

Высокая чувствительность определения, в ряде случаев большой диапазон определяемых содержаний — иногда до 4 порядков величин концентраций — при той же воспроизводимости результатов анализа, как и в молекулярной абсорбционной спектроскопии и предопределили развитие люминесцентного метода анализа. Остановимся на рассмотрении фотопроцессов в молекулах.

Основные характеристики молекулярной люминесценции

Важнейшими характеристиками фотолюминесценции молекул являются спектры люминесценции и возбуждения люминесценции. Спектром люминесценции называется зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины его волны (при постоянных длине волны и интенсивности возбуждающего излучения), а спектром возбуждения люминесценции — зависимость интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Спектры возбуждения люминесценции по форме совпадают со спектрами поглощения (различия возможны только вследствие инструментальных искажений).

Люминесценция вещества возникает за счет поглощения им энергии возбуждения. Однако в энергию люминесценции превращается не вся поглощенная энергия возбуждения. Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют выходом люминесценции. *Энергетический выход люминесценции* определяется отношением излучаемой молекулами вещества энергии E_e к поглощенной ими энергии возбуждения E_a:

$$\varphi_E = E_e / E_a. \qquad (11.59)$$

Для фотолюминесценции вводится также понятие *квантового выхода*, представляющего собой отношение числа квантов люминесценции N_e к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения N_a:

$$\varphi_K = N_e / N_a. \qquad (11.60)$$

Так как энергия кванта равна $h\nu$, то между квантовым и энергетическим выходами существует соотношение:

$$\varphi_K = \varphi_E(\lambda_e / \lambda_a) \text{ или } \varphi_K = \varphi_E(\nu_e / \nu_a), \qquad (11.61)$$

где λ_e, ν_e — длина волны и частота испускаемого кванта; λ_a, ν_e — длина волны и частота поглощенного кванта.

Выход люминесценции является характеристическим параметром вещества при фиксированных условиях и значениях внешних параметров. Уменьшение выхода люминесценции называют *тушением люминесценции*. Используемые в анализе люминофоры имеют квантовый выход более 0,01.

Важной характеристикой люминесценции является ее длительность. Она представляет собой средний промежуток времени, в течение которого молекулы люминофора остаются в возбужденном состоянии. Именно поэтому указанную характеристику также называют *средним временем жизни возбужденного состояния*. Обычно время пребывания молекул люминофора в возбужденном состоянии невелико и составляет 10^{-10}—10^{-7} с. Однако иногда они могут пребывать в возбужденном состоянии значительно больший промежуток времени — от 10^{-4} до 10^{2} с.

Электронные переходы в возбужденной молекуле, типы люминесценции

По длительности и спектральному составу молекулярную люминесценцию можно разделить на *кратковременную и замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию*. Чтобы понять происхождение различных видов люминесценции, необходимо рассмотреть, какие переходы осуществляются в молекуле при поглощении ею квантов возбуждающего излучения.

Обратимся к схеме энергетических уровней молекулы, представленной на рис. 11.57. Основное состояние молекулы с четным числом электронов является синглетным и обозначается S_0. В этом состоянии энергия

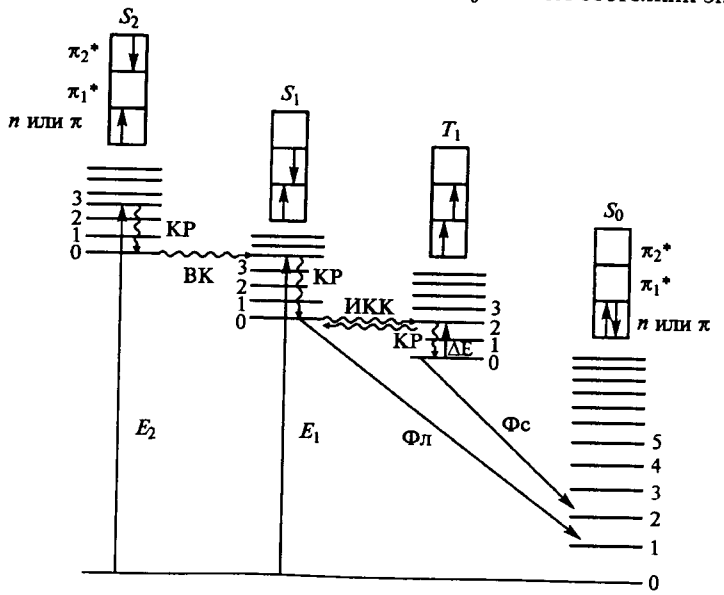


Рис. 11.57. Диаграмма энергетических уровней и электронных переходов в молекуле: S_0 — основное синглетное состояние; S_1 и S_2 — первое и второе возбужденные синглетные состояния; T_1 — триплетное состояние; ↑↓ — излучательные переходы; ⦚ — безызлучательные переходы; E_1 и E_2 — энергии поглощенных фотонов

молекулы минимальна, все электроны спарены, а их спины антипараллельны. Поглощение фотона с энергией E_1 сопровождается возбуждением молекулы и переходом электрона за время ~10^{-15} с на более высокий синглетный уровень S_1 без изменения спина. Возбужденная молекула обладает некоторым избытком колебательной энергии. Этот избыток вследствие колебательной релаксации (КР) молекулой теряется в виде тепловой энергии, а сама молекула за время 10^{-12} с оказывается на нижнем колебательном уровне первого возбужденного состояния S_1. Энергия поглощенного фотона E_2 может оказаться достаточной для перевода молекулы и на более высокий уровень — S_2. Вследствие внутренней конверсии (ВК), обусловленной перекрыванием колебательных уровней, и колебательной релаксации (КР) молекула за время ~10^{-11} с оказывается, как и в первом случае, на нижнем колебательном уровне состояния S_1. Поскольку состояние S_1 отделено от основного состояния S_0 значительным энергетическим интервалом, безызлучательная дезактивация энергии за счет внутренней конверсии (ВК) и колебательной релаксации (КР) затруднена и становится возможной прямая излучательная дезактивация с флуоресценцией (Фл). Испускание фотонов флуоресценции происходит при переходе электрона с нулевого колебательного уровня состояния S_1 на любой колебательный уровень основного состояния S_0. Флуоресценция является кратковременным излучением с длительностью 10^{-10}—10^{-7} с и наблюдается при комнатной температуре. Энергия фотонов флуоресценции меньше энергии фотонов поглощения.

С очень малой вероятностью электрон возбужденной молекулы может изменить свой спин. Такое состояние называется триплетным и обозначается T_1. Его энергия ниже энергии соответствующего синглетного состояния S_1. Безызлучательный переход между синглетным S_1 и триплетным T_1 состояниями называется интеркомбинационной конверсией (ИКК). Этот переход происходит за время 10^{-9}—10^{-7} с и может конкурировать с флуоресценцией, полностью подавляя последнюю. Молекула, перешедшая в результате интеркомбинационной конверсии на возбужденный колебательный уровень триплетного состояния, быстро релаксирует (КР) до самого низшего колебательного состояния T_1. При определенных условиях (обычно при температуре –196 °С, в отсутствие парамагнитных молекул) для триплетных молекул оказывается возможным запрещенный переход с уровня T_1 на уровень S_0 с излучением фотонов фосфоресценции (Фс). Это излучение имеет значительно большую длительность 10^{-4}—10^{2} с. Энергия фотонов фосфоресценции меньше энергии фотонов кратковременной флуоресценции.

Помимо флуоресценции и фосфоресценции существует еще один вид люминесценции, который идентичен по спектральному составу флуоресценции, но характеризуется длительностью, свойственной фосфоресценции. Этот вид люминесценции называют замедленной флуорес-

ценцией, поскольку перед излучением фотонов молекула некоторое время находится в триплетном состоянии.

Один из механизмов ее возбуждения можно представить следующим образом (см. рис. 11.57). Молекулы, находящиеся на нулевом колебательном уровне триплетного состояния T_1, за счет внутренней колебательной энергии, а также тепловой энергии (ΔE), сообщенной извне, переходят на более высокие колебательные уровни этого состояния, а затем вследствие интеркомбинационной конверсии — в первое возбужденное синглетное состояние S_1. Из возбужденного синглетного состояния S_1 молекулы возвращаются в основное состояние S_0, испуская фотоны. Процессы, вызывающие появление замедленной флуоресценции *E*-типа, можно описать схемой:

$$T_1 + \Delta E \rightarrow S_1;$$
$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu.$$

Условия проявления замедленной флуоресценции довольно специфичны. Этот тип молекулярной люминесценции наблюдается в весьма ограниченных диапазонах температур, вязкостей и концентраций растворов. По сравнению с флуоресценцией и фосфоресценцией ее интенсивность невелика и достигает максимальных значений при комнатной и более высоких температурах, заметно ослабевая с понижением температуры.

Картина относительного расположения спектров поглощения, флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции показана на рис. 11.58.

Способность веществ к люминесценции, как и к поглощению излучения, связана с их электронным строением. Например, если низшее возбужденное синглетное состояние органической молекулы обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом, то она часто имеет высокие выходы и флуоресценции, и фосфоресценции. В тех же случаях, когда низшее возбужденное синглетное состояние возникает в результате $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода, то молекула обычно обладает малым выходом флуоресценции, но может обладать высоким выходом фосфоресценции при низкой температуре.

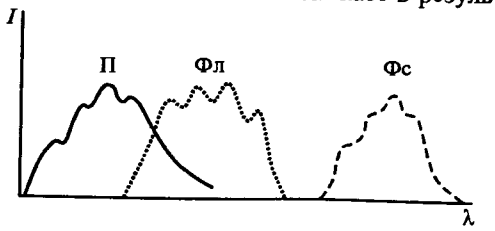
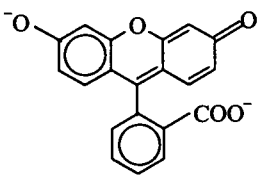
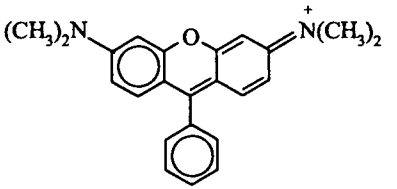


Рис. 11.58. Относительное расположение спектров поглощения и люминесценции молекул:
П — спектр поглощения; Фл — спектры флуоресценции (быстрой и замедленной); Фс — спектр фосфоресценции

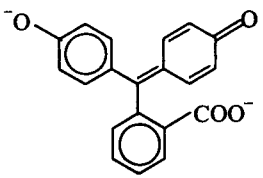
Важным фактором, обусловливающим флуоресценцию органических молекул, является также требование о наличии у них плоской, жесткой структуры. Множество молекул имеет неплоскую, нежесткую структуру. Отсутствие у них флуоресценции связывают с потерей энергии возбуждения за счет внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$, вызывающей релаксацию энергии возбуждения путем вращения отдельных частей молекулы друг относительно друга. У плоских, жестких молекул вероятность безызлучательных процессов мала, а вероятность флуоресценции, напротив, велика. Так, фенолфталеин и малахитовый зеленый не флуоресцируют, а флуоресцеин и родамин С, напротив, обладают интенсивной флуоресценцией.



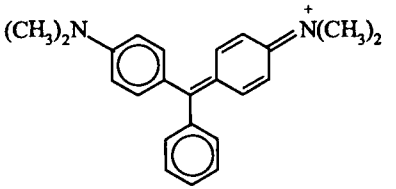
флуоресцин



родамин С



феиолфталеин



малахитовый зелеиый

Люминесценция комплексов металлов связана с природой и относительным расположением электронных уровней атома металла и органического лиганда, а также переходами между ними. Если в комплексе уровень атома металла *A* расположен выше синглетного S_1 и триплетного T_1 уровней органического лиганда (рис. 11.59, *а*), то люминесцентные свойства такого комплекса зависят от электронной структуры лиганда, а спектры люминесценции определяются иизшими возбужденными состояниями лиганда, возникающими в результате $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода. Спектры таких комплексов представляют собой широкие размытые полосы. Подобные спектры наблюдаются обычно у комплексов непереходных металлов с заполненными электронными оболочками.

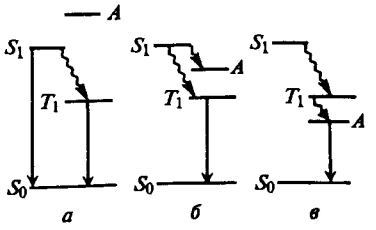


Рис. 11.59. Относительное расположенне синглетных (S_0, S_1), трнплетных (T_1) н атомиых электронных (*A*) уровней в хелатах металлов

Если в комплексах уровень атома металла *A* расположен ниже уровня S_1 (рис. 11.59, *б*), то такие комплексы не

флуоресцируют в результате безызлучательных переходов $S_1 \rightarrow A$ и $S_1 \rightarrow T_1$. Однако при низкой температуре они могут обладать интенсивной фосфоресценцией, которая является следствием повышенной интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние T_1.

В тех случаях, когда атомные уровни комплексов A располагаются ниже уровней лигандов S_1 и T_1 (рис. 11.59, *в*), то происходит интеркомбинационная конверсия на уровень A. В этом случае может наблюдаться атомное испускание $A \rightarrow S_0$. Это характерно для комплексов лантаноидов. Атомные уровни A в комплексах переходных металлов расположены довольно низко. Поскольку *d*-электроны (в отличие от *f*-электронов) плохо экранированы от внешних воздействий, возможно сильное тушение флуоресценции. Поэтому многие комплексы переходных металлов обладают слабой флуоресценцией или не флуоресцируют вовсе.

Основные закономерности молекулярной люминесценции

Правило Каши касается формы спектров люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) при возбуждении их излучением разных длин волн. Так как испускание квантов люминесценции всегда происходит с низшего электронно-возбужденного уровня молекулы, спектр люминесценции будет всегда одним и тем же независимо от того, на какой энергетический уровень попал электрон в результате поглощения фотона. Это означает, что форма спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения.

Закон Стокса—Ломмеля обусловливает взаимное расположение спектров люминесценции и поглощения и формулируется следующим образом: спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинут по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в длинноволновую область. Это означает, что средняя энергия квантов люминесценции меньше средней энергии поглощенных квантов. Причина этого явления заключается в превращении части энергии поглощенных квантов в тепловую энергию:

$$h\nu_a = h\nu_l + Q, \qquad (11.62)$$

где $h\nu_a$ — энергия поглощенного фотона возбуждающего света; $h\nu_l$ — энергия фотона люминесценции; Q — энергия теплового движения молекулы.

Правило Левшина, называемое также правилом зеркальной симметрии, утверждает, что нормированные спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков $\varepsilon = f(\nu)$ и $I/\nu = f(\nu)$, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 (рис. 11.60), причем для ν_0 можно записать:

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_0, \qquad (11.63)$$

где ν_a и ν_f — симметричные частоты поглощения и флуоресценции.

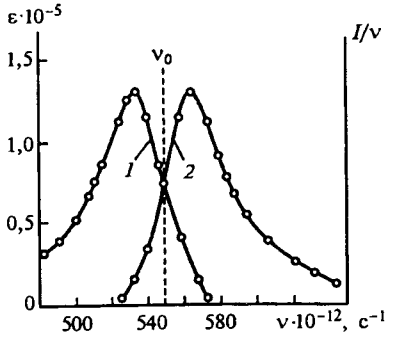


Рис. 11.60. Зеркальная симметрия спектров поглощения $\varepsilon = f(\nu)$ (*2*) и флуоресценции $I/\nu = f(\nu)$ (*1*) родамина 6Ж в ацетоие

Частота ν_0 в выражении (11.63) может быть интерпретирована как частота чисто электронного перехода, т. е. перехода между нулевыми колебательными уровнями основного S_0 и первого возбужденного S_1 синглетных состояний. Соотношение (11.63) является математическим выражением правила Левшина и легко преобразуется к виду:

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f = 2(\nu_a - \nu_0). \qquad (11.64)$$

Если на оси абсцисс откладывать значения ν_a, а на оси ординат — значения $\Delta\nu$, то при зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции должна получиться прямая с тангенсом угла наклона, равным 2.

Зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции характерна для сложных молекул и ие наблюдается в случае простых молекул. Ее можно объяснить тем, что геометрия молекул мало меняется при электронном возбуждении, а расстояния между колебательными уровнями и вероятности переходов на них у молекул в основном и электронно-возбужденном состояниях близки.

Более строгое квантово-механическое обоснование правила Левшина дал Блохинцев. Он показал, что спектры поглощения и флуоресценции необходимо нормировать и строить в координатах ε/ν от ν и I/ν^4 от ν, соответственно.

Закон Вавилова устанавливает зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Согласно этому закону фотолюминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется, в среднем, в более длинную, чем она сама. Напротив, выход фотолюминесценции резко уменьшается при обратном превращеиии длинных волн в короткие. На рис.11.61 представлена зависимость квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего излучения.

Закон Вавилова уточняет закон Стокса—Ломмеля и предусматривает возможность возникновения люминесценции при возбуждении ее излучением с большей длиной волны, чем излучение люминесценции (ан-

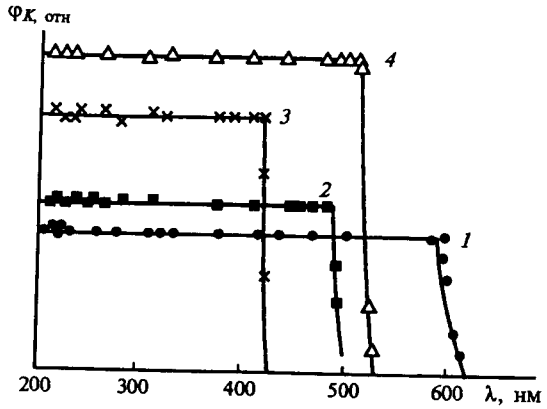


Рис. 11.61. Зависимость относительного квантового выхода флуоресцеиции некоторых веществ от длины волны возбуждающего излучения:

1 — родамин 6Ж; *2* — урановое стекло; *3* — гидросульфат хиниа; *4* — флуоресцеин

тистоксовая область возбуждения). Такая возможность реализуется вследствие того, что молекулы до поглощения квантов возбуждения могут обладать значительным запасом колебательной энергии, которая, суммируясь с энергией поглощенных квантов, может приводить к излучению квантов с большей энергией, чем энергия поглощенных квантов:

$$h\nu_l = h\nu_a + E_\nu, \tag{11.65}$$

где $h\nu_l$ — энергия фотона люминесценции; $h\nu_a$ — энергия поглощенного фотона; E_ν — энергия колебательного движения молекулы.

Закон затухания является одним из основных законов молекулярной люминесценции. Согласно этому закону интенсивность люминесценции после прекращения возбуждения спадает со временем по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \exp(-t/\tau), \tag{11.66}$$

где I_t — интенсивность люминесценции в момент времени t; I_0 — интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения; τ — длительность люминесценции (среднее время жизни возбужденного состояния). При $t = \tau$

$$I_\tau = I_0/e = I_0/2,72 \sim 0,37I_0. \tag{11.67}$$

Таким образом, при экспоненциальном затухании люминесценции весь ход процесса свечения определяется величиной τ.

Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема в единицу времени, то, в соответствии с основным законом поглощения и определением квантового выхода люминесценции, зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе выражается формулой:

$$I = \varphi_к I_0(1-T) = \varphi_к I_0(1-10^{-klc}), \tag{11.68}$$

где I_0 — мощность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу объема раствора люминофора в единицу времени); T — пропускание люминофора при длине волны возбуждающего излучения; k — коэффициент поглощения люминофора при длине возбуждающего излучения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ($klc < 0,05$), формула (11.68) упрощается:

$$I = 2,303\varphi_к I_0 klc. \tag{11.69}$$

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу люминесценции, мощности возбуждающего излучения, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Формула (11.69) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора часто сохраняет линейный характер в пределах трех-четырех порядков величины концентрации. Отклонения от линейности вызваны рядом причин: невыполнением соотношения $klc < 0,05$; явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне ~10^{-4} М, эффектом внутреннего фильтра и эффектом самопоглощения (реабсорбции).

Эффект внутреннего фильтра связан с поглощением части возбуждающего излучения при прохождении через слой люминофора. Это вызывает снижение интенсивности его люминесценции. Под самопоглощением понимают поглощение люминофором части люминесцентного излучения. Это явление характерно для любых методов анализа, основанных на испускании фотонов. С ним мы уже сталкивались при рассмотрении атомно-эмиссионной спектроскопии (см. разд. 11.3.1). Самопоглощение минимально для слабопоглощающих растворов, а также если возбуждение люминесценции проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора.

Тушение люминесценции

Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение. В практике люминесцентного анализа прежде всего следует учитывать влияние концентрации люминофора, так как при больших концентрациях наблюдается эффект концентрационного тушения. Указанный эффект начинает проявляться с некоторой «пороговой» концентрации c_0, при этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации:

$$\varphi = \varphi_0 \exp[-\vartheta(c - c_0)], \qquad (11.70)$$

где φ_0 — выход люминесценции при бесконечном разбавлении; ϑ — константа.

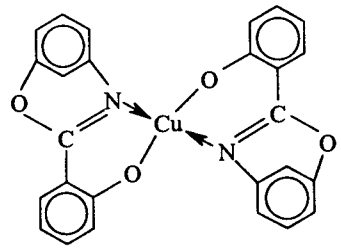
Величина «пороговой» концентрации c_0 и константа ϑ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение выхода люминесценции с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава (механизм молекулярной ассоциации), а с другой — миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным (механизм миграции энергии).

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1 °С. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых

тушителями. К наиболее активным тушителям люминесценции относятся: тяжелые анионы и катионы (I^-, Br^-, Cs^+, Cu^{2+} и др.); парамагнитные ионы и молекулы (Mn^{2+}, O_2 и др.); молекулы растворителя. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.



Статическое тушение обусловлено образованием нелюминесцирующего продукта взаимодействия люминофора с тушителем. В качестве примера можно привести тушение флуоресценции 2-(*о*-оксифенил)-бензоксазола ионами Cu^{2+}, вызванное образованием нефлуоресцирующего *бис*-комплекса.

Частным случаем статического тушения является *концентрационное тушение*, связанное с образованием нелюминесцирующих димеров и более крупных агрегатов молекул люминофора.

Динамическое тушение происходит, когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, а тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. Как для статического, так и для динамического тушения степень тушения люминесценции выражается уравнением Штерна—Фольмера:

$$\varphi / \varphi_Q = 1 + K[Q], \qquad (11.71)$$

где φ и φ_Q — выходы люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя; K — константа тушения; $[Q]$ —концентрация тушителя.

В случае статического тушения константа K равна константе устойчивости β нелюминесцирующего комплекса, а в случае динамического тушения она определяется константами скоростей различных процессов дезактивации электронно-возбужденного состояния молекул люминофора. Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, формулу (11.71) можно представить в виде

$$I / I_Q = 1 + K[Q], \qquad (11.72)$$

где I и I_Q — интенсивности люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя.

Аппаратура и техника молекулярного люминесцентного анализа

Принципиальная схема прибора для люминесцентного анализа изображена на рис. 11.10. Отличительной особенностью люминесцентного

спектрометра является то, что в нем могут присутствовать два анализатора частоты: входного (первичного), выделяющего излучение определенного спектрального диапазона из потока света внешнего источника, и выходного (вторичного), выделяющего некоторый диапазон люминесцентного излучения образца. Изменяя длину волны входного анализатора, регистрируют спектры возбуждения люминесценции, а изменяя длину волны выходного анализатора — спектры люминесценции. Существуют и специальные методы анализа (синхронная и трехмерная люминесцентная спектроскопия), основанные на одновременном изменении длин волн как возбуждающего, так и люминесцентного излучения.

Отметим, что, в отличие от спектрофотометрии, в люминесцентном анализе степень монохроматичности внешнего источника излучения не влияет на форму зависимости аналитического сигнала от концентрации. Поэтому входной анализатор частоты может и отсутствовать.

К источникам излучения в люминесцентном анализе предъявляются два основных требования. Во-первых, они должны давать излучение того спектрального диапазона, который поглощается образцом. Во-вторых, интенсивность этого излучения должна быть достаточно велика, поскольку величина аналитического сигнала — интенсивность люминесцентного излучения I — прямо пропорциональна интенсивности источника излучения I_0 [см. формулу (11.69)]. Последнее обстоятельство составляет принципиальное отличие люминесцентных методов анализа от абсорбционных, для которых аналитический сигнал — оптическая плотность — представляет собой относительную величину и не зависит от интенсивности источника излучения.

Как правило, люминофоры поглощают излучение в УФ или коротковолновой («синей») области видимого света. Поэтому в качестве источников излучения обычно применяют источники (непрерывного или линейчатого спектра), дающие интенсивное излучение в этих областях: вольфрамовые лампы накаливания, дуговые ксеноновые лампы, ртутные газоразрядные лампы. Анализаторы частоты используют те же, что и в спектрофотометрии: светофильтры, дифракционные решетки или (редко) призмы. Если не требуется изменение длины волны возбуждающего излучения, то входным анализатором частоты обычно служит синий светофильтр. Его роль состоит в отсечении длинноволновой (красной и инфракрасной) части излучения источника, которая обычно не возбуждает люминесценцию, однако вызывает нагревание образца и, следовательно, снижение выхода люминесценции (температурное тушение).

Объектами люминесцентного анализа чаще всего служат растворы. Их помещают в кюветы, по конструкции аналогичные используемым в спектрофотометрии. Люминесцентное излучение обычно регистрируют под прямым углом к направлению излучения источника, чтобы исключить попадание последнего на детектор (фотоэлемент, фотодиод, ФЭУ).

С точки зрения общей методологии люминесцентный анализ весьма схож со спектрофотометрическим. Здесь также, как правило, проводят предварительную химическую реакцию определяемого вещества с целью селективного образования люминесцирующего (в спектрофотометрии — окрашенного) продукта. Очень часто применяемые для этого реагенты обладают собственной люминесценцией. Если спектры люминесценции реагента и продукта реакции различаются значительно, возможно проводить определение без отделения избытка реагента. В противном случае такое отделение, как правило, иеобходимо. Существуют и косвенные методики люминесцентного анализа, основанные на тушении люминесценции определяемым веществом (аналоги косвенных спектрофотометрических методик).

Количественный люминесцентный анализ базируется на зависимости между интенсивностью люминесценции и содержанием люминофора в образце. Условия его выполнения подбирают с таким расчетом, чтобы указанная зависимость была линейной [см. уравнение (11.69)]. Этого удается достигнуть лишь в том случае, если содержание определяемого компонента в образце не превышает некоторого порогового значения; 10^{-4}—10^{-3} М (для жидких образцов); 10^{-4}—10^{-3}% (для твердых образцов).

Проведение количественного люминесцентного анализа осложняется тем, что интенсивность люминесценции зависит не только от содержания определяемого вещества в образце, но и от других факторов: тушения люминесценции, эффекта внутреннего фильтра, pH среды, концентрации и др. В связи с этим следует строго соблюдать рекомендации, касающиеся подготовки образцов, а также условия возбуждения и регистрации спектров люминесценции.

По сравнению со спектрофотометрией люминесцентный метод имеет существенные преимущества. Прежде всего, чувствительность люминесцентного метода гораздо выше фотометрического. Это связано с тем, что в люминесцентном методе определяют абсолютную величину потока излучения, испускаемого возбужденной молекулой, и, таким образом, отношение полезного сигнала к шуму очень велико. В противоположность фотометрическому методу (где измеряется отношение двух потоков излучения) в люминесцентном методе регистрируемая величина фототока, пропорциональная интенсивности люминенсценции, может быть многократно усилена электронным усилителем. Последнее обстоятельство позволяет определять количества вещества на один-два порядка меньшие, чем в фотометрическом методе анализа.

Второе преимущество заключается в относительно высокой селективности люминесцентного метода анализа, поскольку сравнительно небольшое число веществ способно люминесцировать.

Процедуру люминесцентного анализа многокомпонентных проб удается значительно упростить, применяя специальные методы — метод

синхронной люминесценции, а также метод матричной изоляции, основанный на использовании квазилинейчатых спектров люминесценции (эффект Шпольского). Эти методы обладают высокой селективностью и позволяют избежать длительной и трудоемкой стадии разделения компонентов.

Люминесценцию применяют для обнаружения и определения следовых количеств веществ. С люминесцентным методом могут конкурировать лишь более селективные методы анализа — эмиссионная спектроскопия или масс-спектроскопия.

Практическое применение

В неорганическом люминесцентном анализе наиболее распространены методы с использованием органических реагентов. Здесь есть свои особенности, отличные от молекулярной абсорбционной спектроскопии. Основная из них — более резко выраженная зависимость спектрально-люминесцентных свойств комплекса металла от природы и взаимного расположения электронных уровней лиганда и иона металла-комплексообразователя (см. рис. 11.59).

Требуемая селективность обеспечивается изменением кислотности раствора, введением маскирующих агентов, отделением определяемого элемента от мешающих компонентов экстракцией и т. п. Наиболее распространенными люминесцентными реагентами являются 8-гидроксихинолин и его производные, оксиазо- и оксиазометиновые соединения, полиоксифлавоны, родаминовые красители (см. разд. 6.2.7).

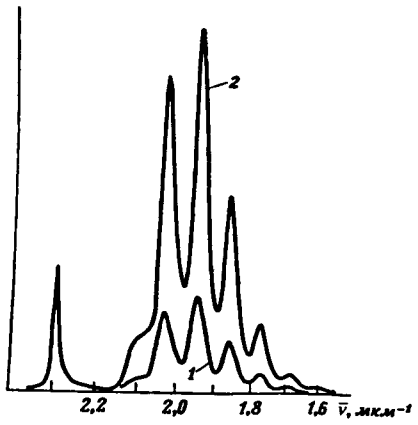


Рис. 11.62. Спектры люминесценции уранил-иона в H_2SO_4 ($c_{H_2SO_4}$, М):
1 — 0,05; *2* — 2,5

Люминесценцию, в формировании спектра излучения которой принимают участие электронные уровни иона металла-комплексообразователя, называют собственной. Таким свечением обладают и соединения уранил-иона (рис. 11.62). Независимо от природы лиганда (неорганические, органические) в спектре излучения его комплексов (450—650 нм) наблюдается несколько характерных полос. Лиганд оказывает влияние только на соотношение их интенсивностей. Подобрав подходящую длину волны регистрации излучения, можно добиться высокой селективности. Большие значения квантовых выходов люминесценции соединений уранил-иона (часто $\varphi \sim 1$) и достаточно интенсивное поглощение в области 200—300 нм дают возможность определять до $n \cdot 10^{-4}$ мкг/мл урана. Для определения урана применяют люминесценцию растворов UO_2^{2+} в $Na_3P_3O_9$, HF, H_3PO_4 и H_2SO_4.

В аналитической практике применяют люминесценцию *кристаллофосфоров*, основой которых служат оксиды, сульфиды, фториды, силикаты, фосфаты металлов II, III и IV групп периодической системы (определение лантанидов с числом 4*f*-электронов от 1 до 13: Ce – Yb) и фосфаты, карбонаты, фториды щелочных и щелочноземельных металлов, чаще всего NaF (определение урана). Спектры излучения кристаллофосфоров также характеристичны (рис. 11.63); методики — высокоселективны и чувствительны, но обладают меньшей воспроизводимостью по сравнению с методиками определения лантанидов и урана в жидких растворах.

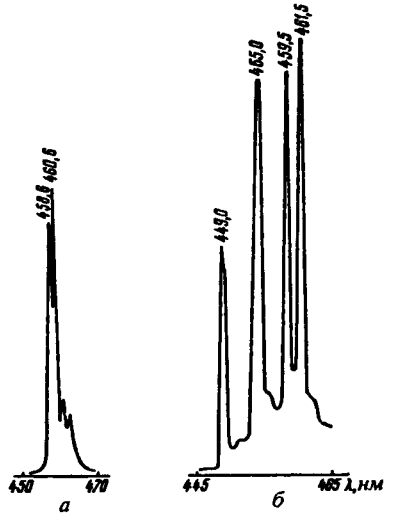


Рис. 11.63. Спектры люминесценции кристаллофосфоров, содержащих Tm^{3+}, в области 445—470 нм. Матрицы:
а — LaOCl; *б* — YOF

Люминесценция соединений уранил-иона и лантанидов обусловлена внутренними электронами, которые не принимают участия в комплексообразовании. Напротив, *s*-, *p*- и *d*-орбитали ионов взаимодействуют с орбиталями лигандов, что приводит к значительному температурному тушению люминесценции соединений этих элементов и их излучение наблюдается лишь при глубоком охлаждении. В аналитической практике для этой цели чаще всего используют жидкий азот (77 К). Классическим примером низкотемпературной собственной люминесценции является люминесценция галогенидных комплексов так называемых

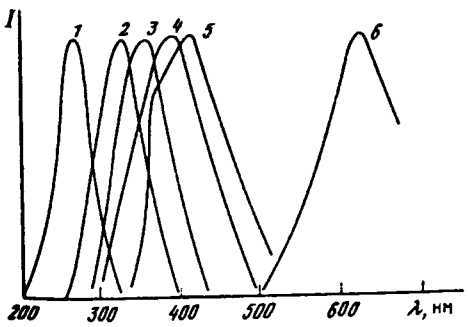


Рис. 11.64. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (*1*—*3*), люминесценции (*4*—*6*) хлоридных комплексов Pb(II) (*1*, *4*); Bi(III) (*2*, *5*), Te(IV) (*3*, *6*), при 77 К и $c_{HCl} = 2$ М

ртутеподобных ионов [Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III), Sb (III), Bi (III), Se (IV), Te (IV)], электронная структура которых подобна электронной структуре атома ртути. С использованием различий в условиях возбуждения и регистрации люминесценции (рис. 11.64), а также зависимости излучения от природы галогенид-иона и температуры разработаны высокоэффективные методы определения этих элементов в полупроводниковых материалах и веществах особой чистоты.

Существуют и другие примеры применения собственной люминесценции в анализе, основанные, например, на излучении комплексов Cu (I) и Au (I) с пиридином и его производными, тиоцианатов хрома (III), соединений платиновых металлов в низших степенях окисления с 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилом.

По чувствительности фотолюминесцентные методы определения неорганических соединений сравнимы, а иногда и превосходят оптические атомно-спектроскопические, выгодно отличаясь от них меньшей стоимостью аппаратуры. Однако не всегда удается достичь требуемой селективности. Высокой селективностью обладают методы, основанные на собственной люминесценции, но число элементов, для которых характерен такой вид свечения, ограничено.

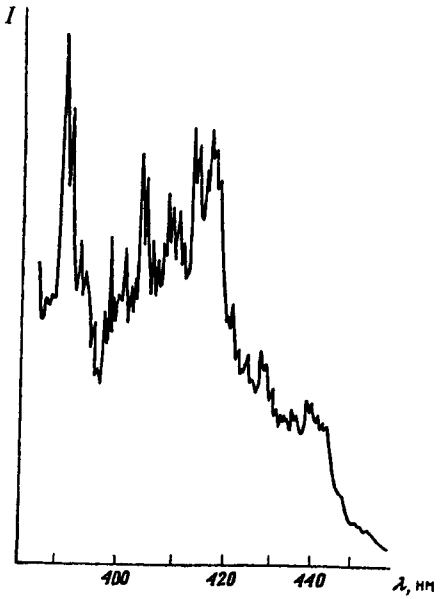


Рис. 11.65. Спектр флуоресценции 10^{-4} М раствора пирена в *н*-гексане, содержащем 10 % об. циклогексана, при 77 К. Возбуждение при 313 нм. Вторичный монохроматор со стеклянной призмой: полуширина пропускания 0,17 нм при 400 нм

Люминесцентное определение органических соединений основано главным образом на: а) прямых методах анализа по флуоресценции или фосфоресценции, с использованием различий в условиях возбуждения излучения и излучения определяемого соединения и сопутствующих компонентов; б) эффекте Шпольского; в) измерении фосфоресцеиции при комнатной температуре. Два последних способа мы рассмотрим подробно.

Эффект Шпольского — возникновение квазилинейчатых спектров люминесценции и поглощения сложных органических молекул в специально подобранных растворителях, размеры молекул которых

приблизительно совпадают с размерами молекул люминофора (чаще всего это *н*-парафины) при низких температурах (жидкий азот, 77 К или жидкий гелий, 4,2 К). В таких условиях исследуемые молекулы изолированы друг от друга и жестко закреплены в растворителе. Вследствие этого их электронно-колебательные спектры испускания и поглощения состоят не из широких полос, а из серий узких спектральных линий, напоминающих атомные спектры (их называют квазилинейчатыми спектрами) и обладают ярко выраженной индивидуальностью. Такие спектры наиболее характерны для полициклических ароматических углеводородов (рис. 11.65).

Методы анализа, основанные на эффекте Шпольского, позволяют определять одновременно несколько индивидуальных соединений (главным образом полициклических ароматических углеводородов) в их смеси с абсолютным пределом обнаружения до 10^{-11} г.

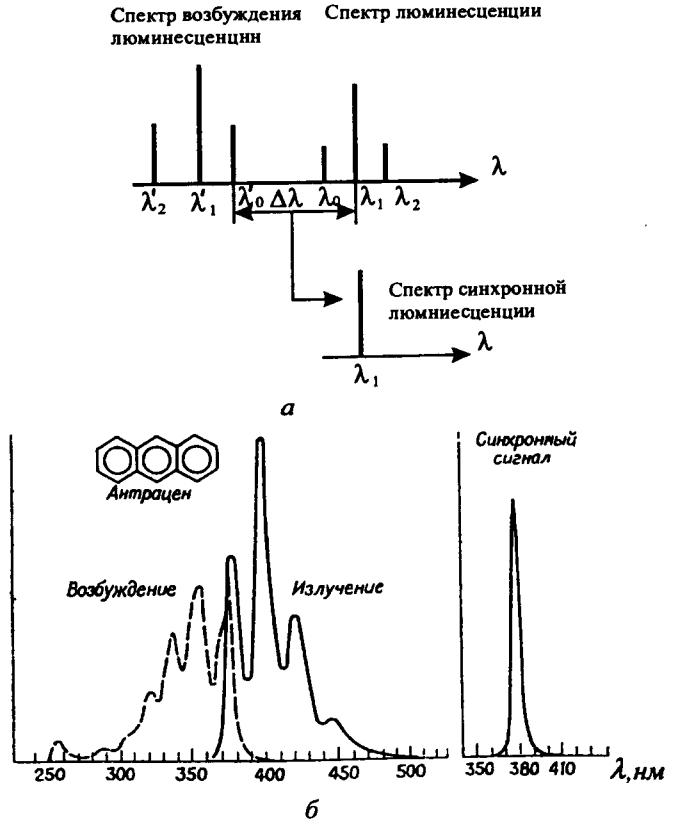


Рис. 11.66. Схема возникновения спектров синхронной люминесценции (*а*); спектры возбуждения флуоресценции, флуоресценции и синхронной флуоресценцни антрацена (*б*)

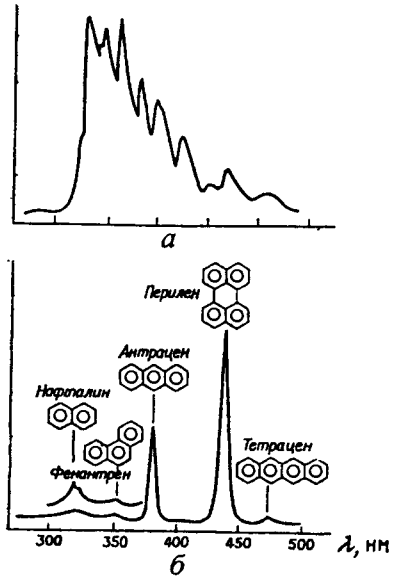


Рис. 11.67. Обычный (*а*) и синхронный (*б*) спектры флуоресценцин смесн нафталина, фенантрена, антрацена, перилена н тетрацена

Квазилинейчатые спектры удается получить для ограниченного числа органических соединений. Для большинства соединений спектры излучения обладают слабо выраженной структурой. Получить более характеристичные спектры можно, используя синхронное сканирование. Это специфическая особенность метода молекулярной люминесцентной спектроскопии. При одновременном сканировании монохроматоров возбуждения излучения и излучения с некоторым постоянным сдвигом $\Delta\lambda$ в спектре синхронной люминесценции гипотетического соединения сигнал появится только при одновременном совпадении положения по длинам волн монохроматора возбуждения излучения с максимумом полосы спектра возбуждения и положения монохроматора люминесценции — с максимумом полосы спектра люминесценции. Соответствующие спектры антрацена приведены на рис. 11.66.

Применение синхронной люминесценции позволяет анализировать достаточно сложные по составу смеси (рис. 11.67).

Современная техника обработки информации позволяет получать трехмерные спектры (рис. 11.68). С использованием фотоприемников-видиконов можно измерить один такой спектр за время меньше 20 мс. Трехмерный спектр люминесценции легко может быть преобразован в двухмерный. Двухмерный спектр возбуждения люминесценции представляет собой набор горизонтальных сечений соответствующего трехмерного спектра (рис. 11.69). Двухмерные спектры напоминают отпечатки пальцев (их так часто и называют), они индивидуальны для каждого соединения, их используют для быстрой идентификации органических соединений.

Еще одно интенсивно развивающееся направление в люминесцентном органическом анализе — фосфоресценция при комнатной температуре. Появление фосфоресценции при комнатной температуре связано с уменьшением скорости тушения кислородом триплетных состояний молекул сорбированных органических соединений. Это уменьшение обусловлено снижением подвижности молекул вследствие образования водородных или более прочных связей сорбат—сорбент. Для увеличения

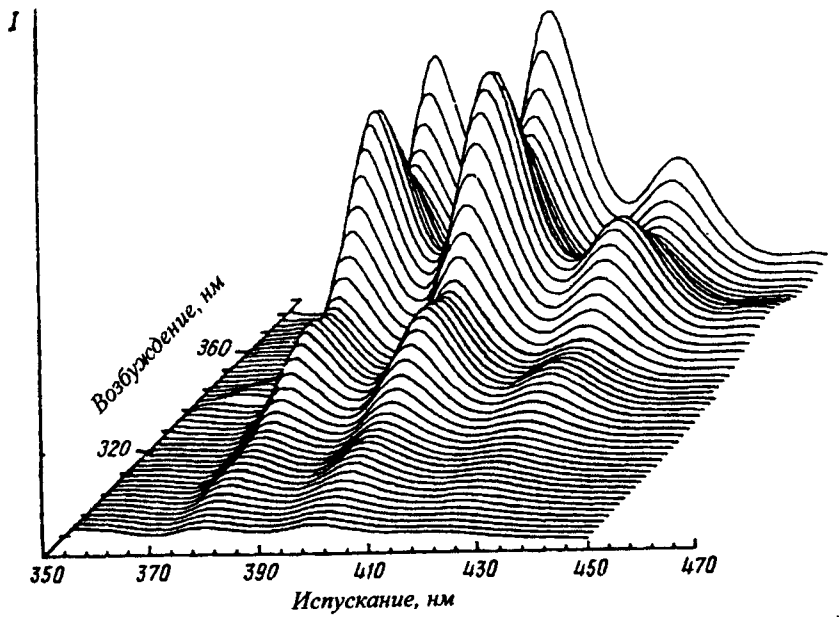


Рис. 11.68. Трехмерный спектр люминесценции антрацена в изометрической проекции

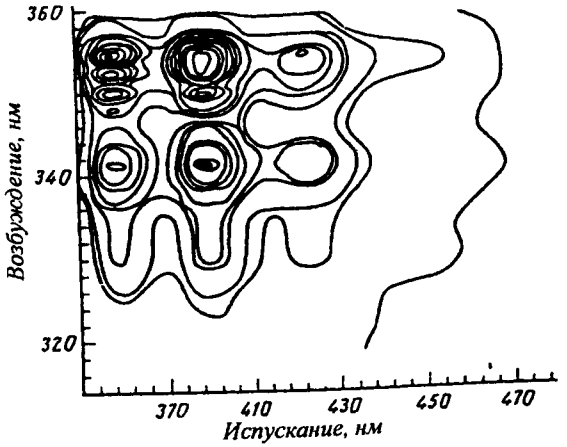


Рис. 11.69. Двухмерный спектр люминесценции антрацена в виде контурной карты

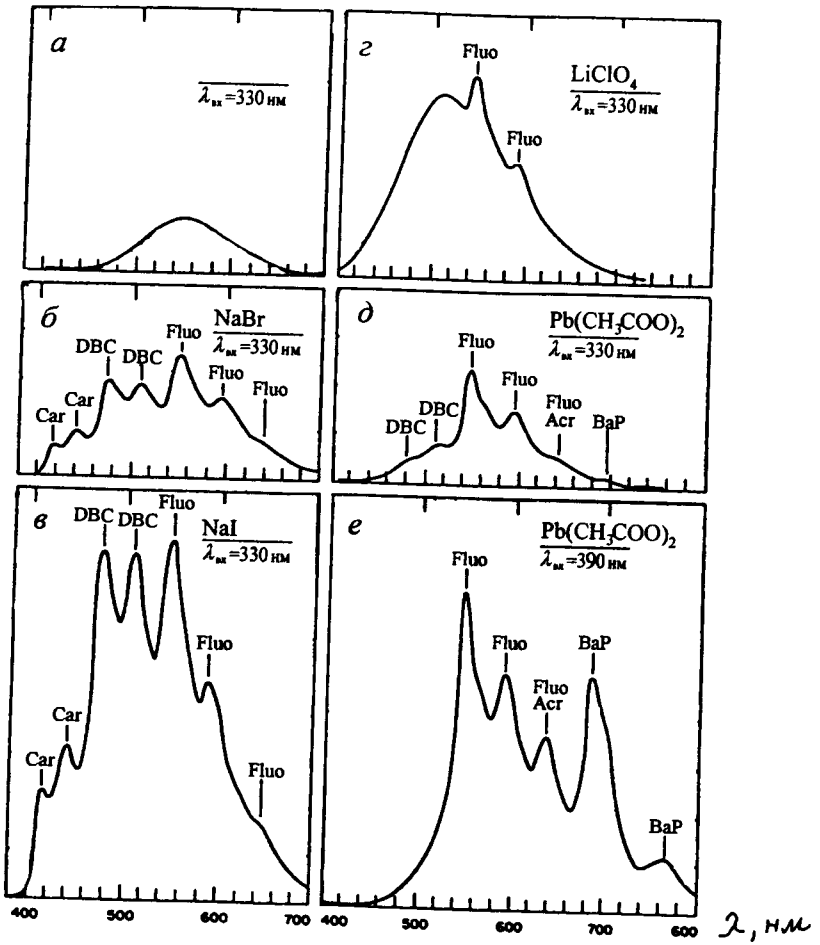


Рис. 11.70. Спектры фосфоресценции при комнатной температуре сорбированных на фильтровальной бумаге ароматических углеводородов: акридина (Acr); бенз[α]пирена (BaP); карбазола (Car); дибензокарбазола (DBC); флуорентена (Fluo):

а — в отсутствие тяжелых атомов; (*в*—*е*) — в присутствии тяжелых атомов; λ_{ex} — длина волны возбуждения фосфоресценции

эффективности фосфоресценции сорбент обрабатывают солями Ag, Tl, Hg, бромидами, иодидами, перхлоратами щелочных металлов и других (эффект тяжелого атома). В качестве сорбентов обычно применяют фильтровальную бумагу, а также SiO_2 и Al_2O_3. Измерение фосфоресценции при комнатной температуре расширяет круг определяемых с вы-

сокой чувствительностью N-, O-, S-содержащих ароматических соединений за счет тех, которые плохо или совсем не флуоресцируют. И что самое главное — дает возможность повысить селективность люминесцентного анализа, поскольку эффект тяжелого атома достаточно специфичен. На рис. 11.70 приведены спектры фосфоресценции при комнатной температуре полициклических ароматических углеводородов, сорбированных на фильтровальной бумаге с последующей ее обработкой некоторыми солями, в состав которых входят тяжелые атомы.

Хемилюминесцентный анализ

В ходе химического процесса возможно превращение части химической энергии в энергию возбуждения продуктов реакции. Излучательная дезактивация образовавшихся возбужденных частиц называется *хемилюминесценцией*. Хемилюминесценция может возникать и непосредственно в элементарных актах химического процесса без промежуточного образования возбужденных частиц. Общим для всех хемилюминесцентных реакций является наличие экзотермических элементарных актов, в которых выделяется количество энергии, достаточное для возбуждения свечения в области спектральной чувствительности применяемого приемника излучения. Для возбуждения хемилюминесценции в видимой области спектра требуется энергия $\geqslant$ 160 кДж/моль. Экзотермические акты со столь большой энергией наблюдаются главным образом в радикальных, цепных, а также в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих по свободно-радикальному механизму.

Хемилюминесценцию можно рассматривать как двухстадийный процесс, включающий возбуждение

$$\underset{\text{реагирующие компоненты}}{A + B} \rightarrow \underset{\substack{\text{продукт в возбужденном} \\ \text{состоянии}}}{P^*} + \text{другие продукты}$$

и излучение

$$P^* \rightarrow P + h\nu_{CL}.$$

Интенсивность хемилюминесценции I_{CL} равна

$$I_{CL} = \varphi_{ex}\varphi_{fl}v,$$

где φ_{ex} и φ_{fl} — квантовые выходы возбуждения хемилюминесценции и люминесценции продукта реакции P^*; v — скорость реакции.

Неорганический хемилюминесцентный анализ основан на способности элементов с незаполненной *d*-оболочкой тушить флуоресценцию (уменьшать φ_{fl}), катализировать, реже ингибировать хемилюминесцентную реакцию (увеличивать или уменьшать ее скорость v). Изменение ин-

тенсивности при этом пропорционально концентрации элементов. На практике чаще используют реакции окисления люминола или люцигенина (реже лофина и силоксена) пероксидом водорода в щелочной среде.

Для регистрации хемилюминесценции не нужен монохроматор (спектр хемилюминесценции в соответствии с реакциями не зависит от природы металла) и, что самое главное, внешний источник возбуждения излучения. Современные фотоэлектронные умножители позволяют регистрировать излучение с φ до 10^{-15}. Нулевой характер измерения (отсутствие сигнала в контрольном опыте) делает хемилюминесцентный анализ очень чувствительным. Разработаны методики определения платиновых металлов, Fe, Co, Ni, Cu, Cr и других *d*-металлов с пределами обнаружения до 10^{-5} мкг/мл. Но эти методики, как правило, не обладают высокой селективностью. Бóльшей селективиостью при высокой чувствительиости (пределы обнаружения до 10^{-4} мг/м^3) обладают хемилюминесцентные методики газового анализа: определение озона, оксидов азота и аммиака после их перевода в NO. Реакции

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu_{CL}$$

в газовой фазе сопровождаются достаточно интенсивной хемилюминесценцией (квантовый выход ~0,1) с максимумом при 800 им.

11.4.4. Нефелометрия и турбидиметрия

Термин *рассеяние* применительио к взаимодействию излучательной энергии с веществом описывает разнообразные явления. При этом всегда имеется в виду более или менее случайное изменение направления распространения падающего света. Рассеяние зависит от длины волиы излучения, размера и формы рассеивающих частиц, а иногда от их расположения в пространстве.

Электромагнитная теория рассеяиия детальио разработана в работах Ми, ио она слишком сложна для использования. В ограниченных областях можно допустить упрощения: различают *рэлеевское рассеяние* (при котором частицы малы по сравнеиию с длиной волны) и *рассеяние Тиндаля* (для крупных частиц). В обоих случаях длина волны падающего на образец света не изменяется (в отличие от комбинационного, см. разд. 11.4.2).

По теории Рэлея—Ми, рассеяние малыми частицами обратно пропорционально длине волны в четвертой степени; вследствие рассеяиия в основном частицами молекулярных размеров мы видим голубой цвет неба и красный цвет заката. Для химических систем показатель степени может меняться от –4 до –2, главным образом, из-за наличия более крупных частиц, что указывает на постепенный переход от рэлеевского рассеяния к рассеянию Тиндаля.

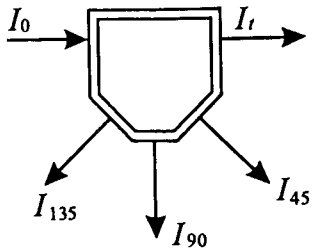


Рис. 11.71. Картина рассеяния: I_0 — интеисивность падающего потока; I_t — интенсивность прошедшего потока; I_{45}, I_{90}, I_{135} — интенсивиости излучения, рассеяиного под разными углами

Почти все аналитические измерения связаны с видимым излучением. Пробу освещают интенсивным потоком I_0 (рис. 11.71), а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения I_t или определяют интенсивность излучения, рассеяниого под определенным углом (например, 90°, I_{90}). С ростом числа частиц в суспензии отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношеиия вида I_{90}/I_0 увеличиваются, во всяком случае до умереиых концентраций. Для очень разбавлеиных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения иаходятся иа одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеяиный свет на темном фоне. Метод, в котором используют линейное измерение, называют *турбидиметрией*, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) — *нефелометрией*.

Строгое математическое обоснование этих методов — довольно сложная задача, ио, к счастью, в практической аналитической работе в нем нет необходимости. При турбидиметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$S = \lg(I_0/I) = kbN\,, \qquad (11.73)$$

где S — мутность; k — коэффициеит пропорциональности, называемый *коэффициентом мутности*; b — длина пути; N — число рассеивающих частиц в миллилитре.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны лучше всего подобрать экспериментально.

Используемое в нефелометрии уравнение должно связывать излучение, рассеиваемое под определенным углом наблюдения, концентрацию и другие переменные. В качестве рабочего соотношения лучше всего принять следующее:

$$I = K_\alpha c I_0, \qquad (11.74)$$

где K_α — эмпирическая константа системы (α — угол, под которым проводят измерения); c — концентрация.

Конструкции приборов для нефелометрических и люминесцентных измерений идентичны, поэтому любой флуориметр можно использовать в качестве нефелометра. Поскольку длина волны при рассеянии не изменяется, необходимость во втором монохроматоре или светофильтре отпадает, но если они имеются в приборе, то их следует настроить на длину волны падающего света. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

Применение методов, основанных на измерении рассеяния света, достаточно ограиичено прежде всего потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичиости условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора. Можно сказать, что и нефелометрия, и турбидиметрия могут быть полезными для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. Описаны методики определения аммиака иодидом ртути (реактив Несслера), фосфата в виде малорастворимого соединения с молибденом и стрихнином, сульфата бария с пределами обнаружения десятые-сотые доли микрограмма в миллилитре и др.

Более интересно применение методов, основанных иа рассеянии света, для определеиия средней молекулярной массы полимеров в растворах. Для расчетов необходимо знать мутность, коицентрацию, показатель преломления, длину волны, производиую показателя по концентрации и так иазываемый второй вириальиый коэффициеит, являющийся мерой иеидеальности раствора. Использование метода светорассеяния ограничеио размерами молекул: оии должны быть меньше длииы волны.

Фотометры для измерения светорассеяиия высокомолекулярных соедииений выполняют разнообразные функции, позволяют проводить наблюдения под несколькими углами и снабжены иабором кювет и поляризаторами, которые дают возможиость получить информацию о форме частиц.

Еще одно направление практического использования таких методов — это примеиение лазеров для дистаиционного определения. Степень уменьшения интеисивности лазерного потока (см. рис. 11.5.6) пропорциональна числу частиц, содержащихся в воздухе. Из небольшого лазера и фотоэлемента можио собрать чувствительный детектор, с помощью которого легко уловить несколько микрограммов частиц дыма диаметром от 0,1 до 1 мкм в кубическом метре воздуха.

11.4.5. Спектроскопия диффузного отражения

Теория метода

О поглощении излучения непрозрачным дисперсным образцом можно судить по диффузному отражению (ДО) излучения от этого образца. Теория ДО была развита в работах Гуревича, Кубелки и Мунка. Ими рассмотрен случай отражения излучения от плоской поверхности бесконечно толстого слоя дисперсного образца, рассеивающего и поглощающего излучение, и получеио уравнение, связывающее относительный коэффициент ДО R_r с коэффициентом поглощения при отражении K_r и коэффициентом рассеяния S:

$$F = \frac{(1-R_r)^2}{2R_r} = \frac{K_r}{S}, \qquad (11.75)$$

где F — функция Гуревича—Кубелки—Мунка; $R_r = I_{об} / I_{ст}$; $I_{об}$ и $I_{ст}$ — потоки излучения, отраженные исследуемым образцом и непоглощающим стандартом (MgO, NaCl).

В соответствии с положеииями теории ДО

$$K_r \sim kc, \qquad (11.76)$$

где c — концентрация поглощающего вещества в образце; k — коэффициент поглощения этого вещества, определяемый уравиеиием (11.12).

Из выражеиий (11.75) и (11.76) следует, что функция F связана линейной зависимостью с коицентрацией вещества в образце, а зависимость $F = f(\lambda)$ подобна спектру поглощения этого вещества.

На ДО оказывает влияние ряд факторов, осиовными из которых являются зеркальиое отражение, размер частиц дисперсного образца, его влажность.

Отражеииое излучение включает две компоиенты: зеркальное отражеиие (подчиняющееся соответствующему закоиу оптики) и ДО. Для устранения зеркальной составляющей отражеиие измеряют, используя скрещеиные поляризаторы или разбавляя исследуемый образец иепоглощающим излучение стандартом, иапример MgO.

Полосы спектра ДО обычно уширяются с увеличением размера частиц дисперсиого образца. При уменьшении их размера функция F увеличивается, что связано с уменьшением коэффициента рассеяиия S. По этой же причине увеличивается ДО сухих образцов по сравнению с влажными.

Выше отмечалось, что уравнение (11.75) получеио в предположении бескоиечно толстого слоя дисперсного образца. Для мелких порошков, диаметр частиц которых составляет несколько мкм, уравиение (11.75) выполняется уже при толщине слоя порошка в иесколько мм (обычно 4 мм и более). В тех случаях, когда толщина слоя дисперсиого образца мала, а

также малы концентрация поглощающего вещества в образце или коэффициент поглощения этого вещества, то излучение проходит через образец и в формировании выходного сигнала (относительного коэффициента ДО R_r) принимает участие дно кюветы. Поэтому в случае регистрации спектров ДО бумажных хроматограмм рекомендуется стандартизовать условия измерения, применяя одну и ту же непоглощающую излучение подложку (фторопласт, полиэтилен).

Измерение спектров ДО осуществляется с помощью приставок, выпускаемых к спектрофотометрам.

Практическое применение

Впервые спектры ДО использовали для количественного определения адсорбированных веществ после их хроматографического или электрофоретического разделения на бумаге.

В последние годы широкое распространение получил сорбционно-фотометрический метод анализа. Он основан на сорбционном концентрировании определяемого компонента в виде окрашенного соединения и последующем измерении ДО сорбента. Для получения окрашенных соединений в матрице применяют разные способы.

1. Сорбция окрашенного продукта реакции определяемого компонента с подходящим аналитическим реагентом (S — сорбент):

$$\underset{\text{б/цв}}{S} + \underset{\text{окр}}{ML} \rightarrow \underset{\text{окр}}{S \cdot ML}$$

2. Сорбция определяемого компонента аналитическим реагентом, иммобилизованном на сорбенте, сопровождающаяся образованием окрашенного соединения:

$$\underset{\text{б/цв}}{S \cdot L} + \underset{\text{б/цв}}{M} \rightarrow \underset{\text{окр}}{S \cdot ML}$$

3. Сорбция бесцветного определяемого компонента и последующая обработка сорбента подходящим аналитическим реагентом для получения окрашенного соединения:

$$\underset{\text{б/цв}}{S} + \underset{\text{б/цв}}{M} \rightarrow \underset{\text{б/цв}}{S \cdot M}$$

$$\underset{\text{б/цв}}{S \cdot M} + \underset{\text{окр}}{L} \rightarrow \underset{\text{окр}}{S \cdot ML}$$

Первые два способа применяют в тех случаях, когда реакции образования окрашенных соединений достаточно селективны. Третий способ позволяет повысить селективность определения за счет предварительного отделения определяемого компонента.

В качестве сорбентов применяют неокрашенные кремнеземы, целлюлозы, пенополиуретаны и органополимерные сорбенты. Аналитические реагенты и требования к ним такие же, как и в традиционном методе молекулярной абсорбционной электронной спектроскопии (см. разд. 11.4.1). Есть и специфическое требование — высокая селективность сорбционных процессов.

Разработаны многочисленные методики сорбционно-фотометрического определения в воде тяжелых металлов, органических загрязнителей (фенолы, поверхностно-активные вещества и др.), окислителей (свободного активного хлора, нитрит- и нитрат-ионов и др.)

Предел обнаружения веществ методом ДО составляет $n \cdot 10^{-10}$ моль/г. С учетом массы сорбента, необходимой для измерения ДО — 0,5 г (сыпучие, пористые типа пенополиуретана), 0,02 г (бумажные фильтры) — абсолютные пределы обнаружения веществ при молярной массе ≈100 достигают значений $n \cdot 10^{-2}$ и $n \cdot 10^{-3}$ мкг соответственно.

11.4.6. Оптико-акустическая спектроскопия

Если доля поглощенной образцом лучистой энергии мала, более удобной оказывается непосредственная регистрация ее оптико-акустическим (ОА) методом. Этот метод основан на использовании ОА эффекта, проявляющегося в пульсациях давления газа в замкнутом объеме при поглощении лучистого потока, модулированного на звуковой частоте (рис. 11.72, *а*). Возникновение колебаний температуры, а следовательно, и давления объясняется периодической (с частотой модуляции) трансформацией энергии возбужденных электромагнитным излучением молекул газа в тепловую энергию газовой среды за счет столкновений возбужденных молекул с невозбужденными. Регистрация ОА колебаний (ОА сигнала) в газах осуществляется микрофоном, преобразующим звуковые колебания в электрические. Измерение поглощенной энергии конденсированными системами чаще всего осуществляется путем регистрации ОА сигналов в соприкасающемся с исследуемым образцом газе (обычно воздухе). Такой способ измерения поглощенной энергии конденсированными системами называют косвенным*. Формирование ОА сигнала в газовой среде, окружающей образец, происходит за счет теплопередачи от поверхности образца молекулам газа. Оптические схемы, применяемые для регистрации ОА сигнала прозрачных и непрозрачных образцов, приведены на рис. 11.72, *б*, *в*.

* ОА спектроскопию с косвенной регистрацией поглощенной энергии конденсированными системами часто называют фотоакустической спектроскопией.

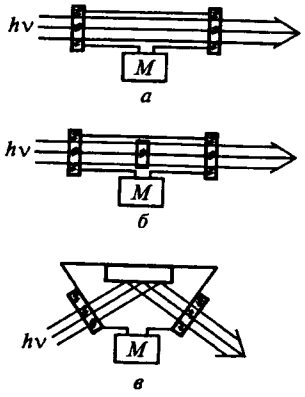


Рис. 11.72. Ячейки, используемые для регистрации оптико-акустических спектров: *а* — газов; *б* — прозрачных образцов; *в* — непрозрачных образцов; *М* — микрофон

Регистрируя значения ОА сигнала при различных длинах волн, получают ОА спектр образца. Блок-схема ОА спектрометра представлена на рис. 11.73.

Мощность поглощенной образцом лучистой энергии I_a; определяется основным законом поглощения (11.12) и равна

$$I_a = I_0 - I = I_0(1-10^{-klc}) = 2{,}303klcI_0 \quad (11.77)$$

при условии, что $2{,}303klc \ll 1$. В уравнении (11.77) l — длина пути, пройденная лучистым потоком в исследуемом образце. Из уравнения (11.77) следует, что мощность поглощенной энергии, а следовательно, и величина ОА сигнала, зависит от мощности падающего на исследуемый образец излучения. Оптико-акустический спектрометр, изображенный на рис. 11.73, является однолучевым прибором, и чтобы скомпенсировать колебания мощности излучения ксеноновой лампы усилительно-регистрирующая система спектрометра измеряет отношение сигналов от микрофона и детектора.

Оптико-акустический метод по существу является методом абсорбционной спектроскопии, поскольку основан на измерении поглощенной лучистой энергии, и поэтому ОА спектры подобны абсорбционным спектрам. Уравнение (11.77) является математическим основанием количественного анализа по ОА спектрам. Градуировочные графики в ОА методе сохраняют линейность в пределах 3—4 порядков концентраций.

Характерной особенностью ОА метода по сравнению с традиционной абсорбционной спектроскопией является зависимость ОА спектра

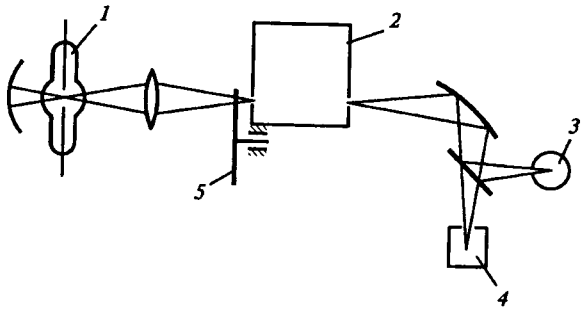


Рис. 11.73. Однолучевой оптико-акустический спектрометр:

1 — ксеноновая лампа; *2* — монохроматор; *3* — детектор сравнения; *4* — оптико-акустическая ячейка; *5* — модулятор

как от абсорбционных свойств, так и от термодинамических параметров вещества. Это обстоятельство в определенной степени затрудняет интерпретацию ОА измерений. Для получения строгого соответствия между ОА спектром и абсорбционным спектром необходимо выполнение специальных требований, в частности, к частоте модуляции. При исследовании сильно поглощающих образцов при малых частотах модуляции существует опасность попадания в режим теплового насыщения, когда ОА сигнал перестает зависеть от концентрации поглощающего вещества. Причиной теплового насыщения является ограниченная скорость передачи теплоты в образце от места поглощения кванта лучистой энергии до поверхности образца, где теплота передается окружающему образец газу. Когда выполняется неравенство

$$2{,}303kc < \sqrt{\pi\omega/\alpha_s}, \quad (11.78)$$

где ω — частота модуляции, Гц; α_s — коэффициент термодиффузии, $см^2/с$, то ОА сигнал пропорционален концентрации вещества. Если же

$$2{,}303kc \geqslant \sqrt{\pi\omega/\alpha_s}, \quad (11.79)$$

то сигнал становится постоянным, т.е. имеет место насыщение. В ОА спектрометрах частота модуляции потока излучения обычно варьируется в пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч Гц.

В отсутствие теплового насыщения величина ОА сигнала пропорциональна мощности падающего излучения. Это позволяет для повышения чувствительности ОА метода применять более мощные источники излучения — лазеры. Так, с помощью лазеров мощностью 1 Вт удалось достичь следующих пределов обнаружения веществ:

- в газовой фазе при атмосферном давлении на уровне $n \cdot 10^{-9}$ % об.;
- в растворах на уровне $n \cdot 10^{-11}$ г/мл;
- в твердой фазе на уровне $n \cdot 10^{-9}$ % масс.

Применение лазеров дало возможность получать ОА сигналы в ИК области спектра. ОА метод в ИК области оказался весьма эффективным при определении ультрамалых содержаний веществ в воздухе.

По сравнению с традиционной абсорбционной спектроскопией ОА метод имеет ряд преимуществ.

1. ОА метод является позволяет регистрировать спектры непрозрачных твердых образцов. Особенно эффективным оказалось использование ОА детектирования в тонкослойной хроматографии.

2. Поскольку ОА сигнал обусловлен поглощением квантов лучистой энергии, он не подвержен влиянию рассеянного излучения. Это обстоятельство обусловило широкое применение ОА метода при исследовании биологических и биохимических систем, обладающих склонностью к рассеянию излучения.

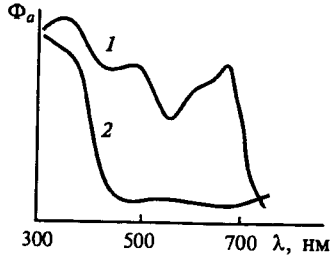


Рис. 11.74. Оптико-акустические спектры листьев кабачка ω: 10 Гц (*1*); 240 Гц (*2*)

3. Высокая чувствительность ОА метода позволяет регистрировать спектры образцов, обладающих весьма низким поглощением.

4. Меняя частоту модуляции потока излучения, можно проводить послойный анализ образцов по глубине с разрешением от десятых долей микрона до десятых долей миллиметра и обнаруживать всевозможные включения на глубине. На рис. 11.74 приведены ОА спектры листьев кабачка, имеющих слоистую структуру, при двух частотах модуляции. При $\omega = 10$ Гц ОА спектр соответствует слою хлорофилла. Повышая частоту модуляции до $\omega = 240$ Гц, получают спектр расположенного ниже воскообразного слоя, обладающего характерным поглощением в УФ области.

11.4.7. Термолинзовая спектроскопия

Выделение поглощенной энергии в виде теплоты в области взаимодействия излучения со средой может привести к локальным изменениям показателя преломления среды. По аналогии с ОА эффектом это явление можно назвать оптико-рефракционным (ОР) эффектом. Методы, основанные на регистрации изменений показателя преломления среды, вызванных поглощением ею электромагнитного излучения, принято называть ОР методами.

Из всех ОР методов наибольшее распространение в аналитической практике получил метод термолинзы. Сущность его заключается в следующем. При воздействии на поглощающую среду лазерного пучка (с гауссовским распределением мощности в поперечном сечении) в ней в результате локального нагрева устанавливается профиль температуры, при этом максимальный нагрев наблюдается в центре лазерного пучка, а при удалении от центра температура постепенно понижается до комнатной. Изменение температуры в поглощающей среде вызывает изменение показателя преломления среды в соответствии с распределением мощности в лазерном пучке. Из-за градиента показателя преломления в среде возникает оптический элемент, аналогичный по своему действию рассеивающей линзе и называемый термолинзой или тепловой линзой. Результат действия термолинзы, как и любой оптической рассеивающей линзы — изменение расходимости лазерного пучка лучей, т. е. при образовании термолинзы диаметр лазерного пучка увеличивается. Лазерный пучок как бы «расплывается», а плотность мощности в его сечении снижается.

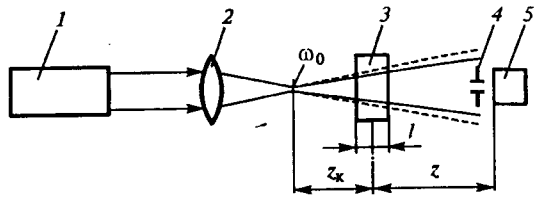


Рис. 11.75. Однолучевая схема для реализации метода термолинзы:
1 — лазер; *2* — линза; *3* — образец; *4* — диафрагма; *5* — детектор излучения (пунктирными линиями обозначены границы лазерного пучка после образоваиия термолинзы)

Метод термолинзы может быть реализован на практике как с однолучевой, так и с двухлучевой схемой измерения. В однолучевой схеме (рис. 11.75) пучок лучей от лазера *1* фокусируется собирающим линзовым объективом *2* и направляется на образец *3*. Измерение расходимости лазерного пучка, вызванное образовавшейся в образце термолинзой, регистрируют с помощью детектора излучения *5* — обычно фотодиода, перед которым размещают диафрагму *4*, выделяющую центральную часть лазерного пучка. Измеряя в различные моменты времени потоки излучения, вырезаемого диафрагмой, можно получить информацию о поглощении среды:

$$\frac{\Phi(0)-\Phi(\infty)}{\Phi(\infty)} = \frac{\Phi(dn/dT)}{\lambda K} A, \qquad (11.80)$$

где $\Phi(0)$ и $\Phi(\infty)$ — регистрируемые детектором мощности потоков лазерного излучения в начале облучения и в момент достижения стационарного значения, вызванного сформировавшейся термолинзой; Φ — мощность потока лазерного излучения, падающего на образец; dn/dT — температурный градиент показателя преломления; λ — длина волны лазерного излучения; K — коэффициент теплопроводности среды; A — оптическая плотность образца. Выражение (11.80) справедливо, если исследуемый образец располагается на расстоянии $z_к = \pi\omega_0/\lambda$ от положения минимальной перетяжки ω_0 (рис. 11.75). Величину $z_к$ называют конфокальным расстоянием. Следует отметить, что чувствительность метода некритична к диаметру диафрагмы перед детектором излучения, если этот диаметр много меньше радиуса лазерного пучка. Обычно диаметр диафрагмы имеет величину порядка десятых долей мм. Детектор излучения располагается на удалении z = = 0,5—1,0 м от образца (рис. 11.75).

Как следует из выражения (11.80), величина термолинзового эффекта зависит от термооптических характеристик исследуемой среды —

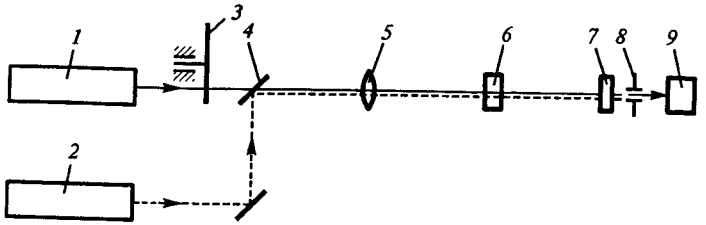


Рис. 11.76. Двухлучевая схема измерения по методу термолинзы:

1 — возбуждающий лазер; *2* — пробный лазер; *3* — модулятор; *4* — полупрозрачная пластинка; *5* — линза; *6* — образец; *7* — фильтр, пропускающий излучение пробного лазера; *8* — диафрагма; *9* — приемник излучения

температурного градиента показателя преломления и теплопроводности. Наибольший термолинзовый эффект наблюдается в неполярных и малополярных органических жидкостях.

Приведенная на рис. 11.75 однолучевая схема довольна проста, но требует подбора определенного детектора излучения под каждый лазер и в ней затруднительно реализовать импульсный режим работы. Более универсальной, хотя и несколько сложной является двухлучевая схема (рис. 11.76), в которой наведенная с помощью возбуждающего (индуцирующего) лазера термолинза регистрируется по расфокусировке пучка лучей пробного (зондирующего) лазера малой мощности. Первый лазер может работать как в импульсном, так и в непрерывном режиме (в этом случае используют модуляцию лазерного пучка). Излучение пробного лазера должно быть стабильным во времени. С точки зрения удобства регистрации в качестве пробного лазера обычно выбирают He-Ne-лазер.

Метод термолинзовой спектроскопии позволяет регистрировать значения оптических плотностей на уровне 10^{-7}—10^{-8} и определять концентрации веществ до 10^{-11} М. С помощью термолинзовой спектроскопии удалось снизить пределы обнаружения многих веществ на 3—4 порядка по сравнению с традиционной абсорбционной спектроскопией в УФ и видимой областях. В частности, разработаны методики определения редкоземельных элементов в почвах, природной воде, урановом топливе на уровне 10^{-6}—10^{-7} М. Концентрацию веществ в термолинзовой спектроскопии обычно определяют методом градуировочного графика. Его линейность сохраняется в пределах 2—3 порядков концентраций.

11.5. Радиоспектроскопические методы

Основы методов

К радиоспектроскопическим (спинрезонансным) методам анализа, изучающим взаимодействие вещества с излучением в радиочастотном диапазоне, относятся спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Явление *электронного парамагнитного резонанса* открыто в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским, годом позже независимо друг от друга два американских ученых, Э. Перселл и Ф. Блох, заявили об открытии аналогичного явления для ядер, получившего название *ядерного магнитного резонанса.*

Методы ЭПР и ЯМР имеют много сходных черт. Оба основаны на явлении магнитного резонанса — избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе ЭПР и ядер — в ЯМР).

Магнитный резонанс можно истолковать с квантово-механических и классических позиций. Согласно классическим представлениям, заряженная частица, имеющая собственный механический момент (спин), при движении создает магнитное поле, т. е. характеризуется собственным магнитным моментом $\vec{\mu}$. Принято спин электрона обозначать через $\vec{s}$, спин ядра — через $\vec{I}$, проекцию спина электрона на какую-либо ось в пространстве, чаще всего z, — через $m_s = \pm 1/2$ (спиновое квантовое число электрона) и проекцию спина ядра — через $m_I = \pm 1/2$ (ядерное спиновое квантовое число).

Магнитный момент частицы связан со спином следующими соотношениями

$$\vec{\mu}_s = -g_s\beta_s\vec{s} \text{ (для электрона)},$$
$$\mu_I = g_I\beta_I\vec{I} \text{ (для ядра)}, \qquad (11.81)$$

где $\beta_s = \dfrac{eh}{2m_e c}$ — магнитный момент электрона, магнетон Бора; m_e — масса электрона; $\beta_I = \dfrac{eh}{2m_p c}$ — магнитный момент ядра, ядерный магнетон; m_p — масса протона; g — спектроскопический фактор расщепления (g_s — электронный, g_I —ядерный).

Отметим, что, поскольку масса протона больше массы электрона примерно в 10^3 раз, магнитный момент ядра во столько же раз меньше магнитного момента электрона.

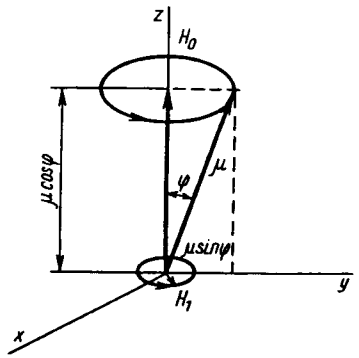


Рис. 11.77. Прецессия магнитного момента μ в магнитиом поле H_0; φ — угол прецессии

При помещении заряженной частицы в постоянное магнитное поле H_0, направленное, например, вдоль оси z (рис. 11.77), ее магнитный момент $\vec{\mu}$ взаимодействует с полем с энергией $E = -\vec{\mu}\vec{H}_0$. В результате такого взаимодействия частица получает вращательный момент, вызывая прецессию вектора $\vec{\mu}$ вокруг H_0 под неизменным углом φ с частотой $\nu_0 = g\beta H_0$. Такая прецессия создает переменный магнитный момент $\mu\sin\varphi$, вращающийся в плоскости xy с частотой ν_0 перпендикулярно направлению поля H_0. Если в той же плоскости в том же направлении вращается переменное магнитное поле H_1 с частотой ν_1, то это поле взаимодействует с переменным магнитным моментом $\mu\sin\varphi$. Взаимодействие тем больше, чем частота ν_1 ближе к ν_0. При $\nu_1 = \nu_0$ наступает резонанс, сопровождающийся перекачкой (поглощением) энергии переменного магнитного поля H_1 в исходную систему.

С позиций квантово-механической модели состояния спина (электронного и ядерного) и магнитного момента $\vec{\mu}$ квантованы. В отсутствие внешнего магнитного поля состояния частицы, характеризующиеся спиновыми квантовыми числами $\pm\frac{1}{2}$, вырождены, т. е. имеют одно и то же значение энергии. При помещении частицы (рис. 11.78) в постоянное магнитное поле H_0 вырождение снимается и энергии уровней с $m_s = +\frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$ оказываются неравными. Это выражается в расщеплении уровней энергии в магнитном поле (эффект Зеемана). Для электрона состояние с $m_s = -\frac{1}{2}$ (состояние β)

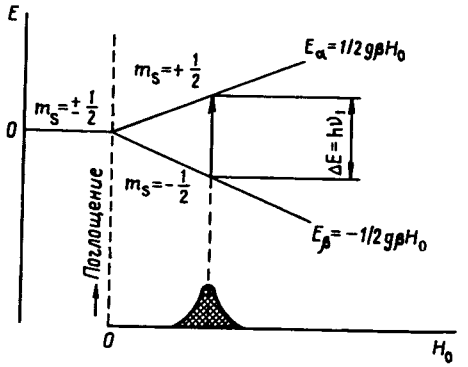


Рис. 11.78. Схема расщепления эиергетических уровней электрона в постоянном магнитном поле. При $h\nu = \Delta E$ происходит поглощеиие энергии перемеиного магнитного поля

отвечает более низкому значению энергии, чем состояние с $m_s = +\frac{1}{2}$ (состояние α); в ядерном магнитном резонансе наблюдается обратная картина. Ранее упоминалось, что $E = -\vec{\mu}\vec{H}_0$, и, например, для электрона $E = g\beta\vec{S}\vec{H}$. Применив правило скалярного произведения векторов, получим

$$E = g\beta H_0 S\cos\varphi = g\beta H_0 m_s. \qquad (11.82)$$

Подставляя соответствующие значения m_s в уравнение для энергии состояний α и β, получаем

$$E_\beta = -\tfrac{1}{2} g\beta H_0 \quad \text{и} \quad E_\alpha = +\tfrac{1}{2} g\beta H_0. \qquad (11.83)$$

Расстояние между энергетическими уровнями $\Delta E = E_\alpha - E_\beta$ равно $\frac{1}{2}g\beta H_0 - (-\frac{1}{2}g\beta H_0) = g\beta H_0$ и определяется природой частицы и напряженностью приложенного постоянного магнитного поля H_0. Магнитный резонанс возникает вследствие переходов частицы из нижнего энергетического состояния в более высокое, индуцируемое переменным полем H_1 с частотой ν_1.

Условие перехода $\Delta E = h\nu_1 = g\beta H_0$ является условием резонанса. Поглощение энергии магнитного поля H_1 системой определяется избытком магнитных частиц в нижнем энергетическом состоянии. Этот избыток невелик из-за малых величин ΔE и близости заселенностей верхнего и нижнего состояний. При поглощении энергии нарушается термодинамическое равновесие в системе спинов и разность заселенностей уменьшается. Однако существуют релаксационные процессы, возвращающие систему в равновесное состояние вследствие наличия безызлучательных процессов.

Различают два типа релаксационных процессов: спин-решеточную (продольную) релаксацию, характеризующуюся временем T_1, и спин-спиновую (поперечную), характеризующуюся временем T_2.

Спин-решеточная релаксация связана с передачей энергии ядер окружающей среде (решетке) и превращением ее в тепловую.

Чем больше время релаксации, тем меньше разность заселенностей уровней, а следовательно, и меньше сигнал. В предельном случае он может совсем исчезнуть, когда достигнуто равенство заселенности уровней (явление насыщения). Малое время релаксации исключает возможность насыщения, однако при малых T_1, что соответствует малому времени жизни системы в возбужденном состоянии, линия поглощения сильно уширяется. Это связано с тем, что, согласно принципу неопределенности Гайзенберга, $\Delta E \Delta\tau \sim h$, где ΔE — неопределенность в оценке энергии

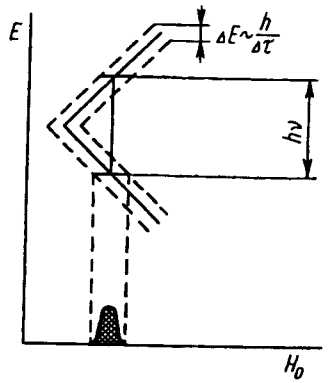


Рис. 11.79. Схема энергетического уровня с учетом неопределенности в энергии уровня

E, $\Delta\tau$ — время жизни системы в возбужденном состоянии. Уменьшение $\Delta\tau$ влечет увеличение ΔE, что приводит к уширению линии (рис. 11.79). Например, ширина линии ЭПР для свободных органических радикалов составляет ~1 Э. Для парамагнитных ионов переходных металлов вследствие большого вклада орбитального момента характерно малое время релаксации и линии уширяются до 10 Э. По тем же причинам спектры ЭПР ионов 4*f*-элементов, для которых спин-орбитальное взаимодействие велико, вообще не наблюдаются даже при температуре жидкого азота (77 К).

Спин-спиновая релаксация заключается в обмене энергии между спинами частиц. При этом ядра одного атома с высокой энергией передают часть своей энергии другому атому, находящемуся в более низком энергетическом состоянии.

Для экспериментального наблюдения резонансного поглощения существуют две возможности. В том и в другом случае соблюдается условие резонанса $h\nu_1 = g\beta H_0$. Можно варьировать частоту ν_1 при постоянном магнитном поле H_0, а можно изменять напряженность магнитного поля H_0, оставляя неизменной ν_1. В спектрометрах ЭПР и в большинстве ЯМР-спектрометрах реализуется вторая возможность.

На рис. 11.80 приведена схема простейшей установки ЭПР. Электромагнитные колебания от генератора (клистрон) поступают в резонатор (поглощающую ячейку). Резонатор и помещенное в него исследуемое

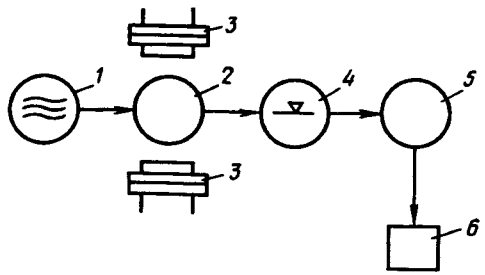


Рис. 11.80. Схема простейшей установки ЭПР:

1 — клистрон; *2* — резонатор; *3* — магнит; *4* — детектор; *5* — усилитель; *6* — регистрирующее устройство

вещество находятся в постоянном магнитном поле, создаваемом магнитом. Напряженность магнитного поля сканируется. При достижении резонанса исследуемое вещество поглощает энергию, количество которой детектируется, усиливается и поступает на регистрирующее устройство.

Регистрация спектра осуществляется либо в виде линии поглощения (рис. 11.81, *а*), либо в виде ее производной (рис. 11.81, *б*). Чаще всего в ЯМР-спектрометрии высокого разрешения регистрируют сигнал поглощения, а в ЭПР — ее первую или вторую производную.

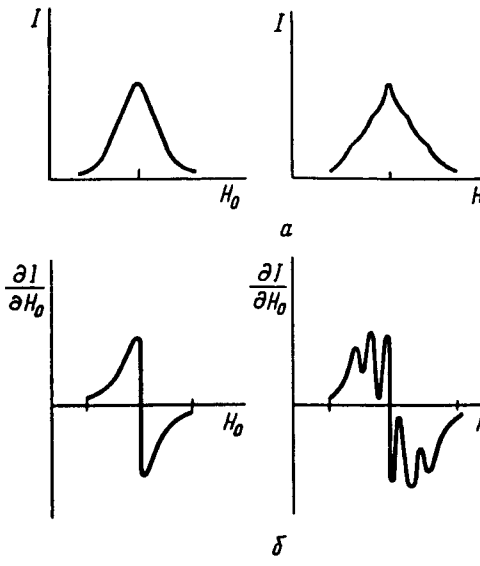


Рис. 11.81. Вид регистрируемых сигналов:
а — линии поглощения; *б* — их первые производные

При обычно применяемых магнитных полях 10^3—10^4 Э частоты ЯМР попадают в диапазон коротких радиоволн 10^6—10^8 Гц, а ЭПР — в микроволновый диапазон 10^8—10^{10} Гц.

Большинство стандартных ЭПР-спектрометров работает на частоте 9400 МГц ($\lambda = 3{,}2$ см), что соответствует напряженности магнитного поля $H_0 = 3300$ Э для $g = 2$. В ряде случаев используют более длинные (до 100 см) и более короткие (8 и 4 мм) волны. Чувствительность оценивается числом детектируемых частиц на 1 Э. Если ширина линии составляет 1 Э, то предел обнаружения методом ЭПР составляет $n \cdot 10^{10}$ частиц.

Рабочими частотами в ЯМР-спектрометрах чаще всего являются 200, 300, 400 МГц и даже выше. Чем больше используемая частота, тем более простые спектры можно получать.

Электронный парамагнитный резонанс. Сигнал ЭПР наблюдается для веществ, в атомах или молекулах которых имеются неспаренные электроны. К ним относятся:

1) органические и неорганические свободные радикалы;

2) ионы с частично заполненными внутренними уровнями (3*d*- и 4*d*-переходные элементы и некоторые 4*f*-элементы). В табл. 11.8 приведены элементы, для которых наблюдали сигнал ЭПР при комнатной температуре или в замороженных растворах при 77 К. Как видно из

таблицы, наиболее изучены ионы $3d$-переходных элементов. Электронное парамагнитное поглощение наблюдается для ионов большинства элементов этой группы, причем иногда и для различных степеней окисления. Ионы $4d$-элементов изучены меньше, однако и для них наблюдается сигнал ЭПР при комнатной температуре. Большинство ионов редкоземельных элементов исследуют при низких температурах (4—20 К);

3) атомы и молекулы с нечетным числом электронов, например атомы водорода, азота, молекулы NO, ClO_2 и др.;

4) кристаллы, имеющие центры окраски;

5) металлы и полупроводники, имеющие электроны проводимости.

Таблица 11.8. **Парамагнитные ионы переходных элементов с конфигурацией nd^m и nf^m**

Конфнгурацня	Парамагнитные ионы
d^1	Ti(III), V(IV), Cr(V), Nb(IV), Mo(V), W(V), Re(VI), Os(VII)
d^3	V(II), Cr(III)
d^5	Mn(II), Fe(III), Mo(I), Ru(III), Cr(I)
d^7	Co(II), Ni(III), Rh(II), Pd(III), Pt(III)
d^9	Cu(II), Ag(II), Au(II)
f^7	Gd(III), Eu(II)

В химическом анализе чаще имеют дело с первыми двумя группамн веществ.

ЭПР-Исследования проводят с жидкими и твердыми образцами и реже с газообразными. При работе с жидкими образцами целесообразнее использовать неполярные органические растворители, так как увеличение диэлектрической проницаемости приводит к ухудшению аналитического сигнала.

Для твердых образцов наиболее перспективно использование монокристаллов, однако из-за трудности их получения чаще работают с замороженными растворами (стеклами) или с поликристаллическими порошками. Для снижения спин-спинового взаимодействия часто используют совместную кристаллизацию парамагнитного вещества с диамагнитными, образующими с ним изоморфные кристаллы.

Симметричная линия поглощения ЭПР характеризуется ее положением в магнитном поле, интенсивностью, шириной и формой. Положение линии в магнитном поле определяется g-фактором, являющимся мерой эффективного магнитного момента электрона. Величина g-фактора — индивидуальное свойство каждого вещества. Угол расхождения энерге-

тических уровней при увеличении магнитных полей зависит от g-фактора, и для различных веществ он разный.

Если спиновое движение электрона не осложнено взаимодействием с орбитальным, то g-фактор близок к чисто спиновому значению 2,0023. Это реализуется в органических радикалах или, например, в спин-меченых реагентах. В остальных случаях имеет место отклонение g-фактора от чисто спинового значения, и оно тем больше, чем больше спин-орбитальное взаимодействие, поэтому g-фактор — важная характеристика вещества, позволяющая проводить его *идентификацию и обнаружение.*

По уравнению резонанса можно рассчитать g-фактор, где H_0 находят экспериментально (напряженность магнитного поля, где при $\frac{dI}{dH} = 0$). Вычисление резонансной частоты ν_1 часто затруднено, так как частота электромагнитных колебаний клистрона может меняться. Поэтому чаще пользуются образцами сравнения, g-факторы которых известны. К ним относится стабильный радикал дифенилпикрилгидразина (ДФПГ). В этом случае сигнал от исследуемого вещества и образца сравнения записывают одновременно:

$$h\nu_1 = g_{\text{ДФПГ}}\beta H_{0(\text{ДФПГ})},$$

$$h\nu_1 = g_x\beta H_{0(x)},$$

отсюда следует

$$\frac{g_x}{g_{\text{ДФПГ}}} = \frac{H_{0(\text{ДФПГ})}}{H_{0(x)}}.$$

Следовательно g_x равно

$$g_x = \frac{H_{0(\text{ДФПГ})}g_{\text{ДФПГ}}}{H_{0(x)}}. \qquad (11.84)$$

С другой стороны, g-фактор завнсит от структуры атома, свойств его ядра и его химического окружения, что позволяет исследовать строение молекул вещества.

Если неспаренный электрон находится в атоме, ядро которого имеет ядерный спин, то неспаренный электрон взаимодействует с ядерным спином, в результате чего появляются дополиительные линии в спектре ЭПР, называемые сверхтонкой структурой (СТС).

Рассмотрим причины возннкновения СТС на прнмере атома водорода, ядро которого имеет ядерный спин I, равный $1/2$. Для протона, как и для электрона, имеет место эффект Зеемана расщепления линий в магнитном поле (рис. 11.82).

В соответствнн с правиламн отбора разрешенными являются переходы между состояниями с разной проекцией электронного спина и одинаковой проекцией ядерного спина, т. е. между состояннями, для которых разиость спиновых квантовых чнсел $\Delta m_s = \pm 1$, а $\Delta m_I = 0$. Эти переходы обозначены стрелками на рис. 11.82, и в спектре ЭПР появляются две лннии. В общем случае число линий СТС

зависит от спина I ядра атома, в котором иаходится неспаренный электрон, и равно $2I + 1$. Расстояние между линиями называют константой СТС и обозначают A.

В табл. 11.9 приведены иекоторые атомы, имеющие ядерный спин, и число линий СТС, могущих появляться в спектре ЭПР вследствие взаимодействия неспаренного электрона со спином ядра.

Таблица 11.9. **Ядерный спин некоторых переходных элементов и число возможных линий СТС в спектре ЭПР**

Элемент	^{51}V	^{93}Nb	$^{63,65}Cu$	^{55}Mn	^{59}Co
Ядерный спин	7/2	9/2	3/2	5/2	7/2
Число возможных линий СТС	8	10	4	6	8

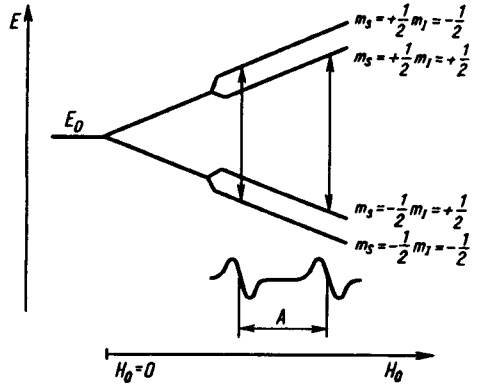


Рис. 11.82. Схема сверхтоикого расщеплеиия энергетических уровней электронов в атоме водорода ^1H, $I = 1/2$

Наличие СТС в спектре помогает проводить идеитификацию парамагиитных веществ в растворах.

Неспаренный электрон может взаимодействовать не только с ядерным спином своего ядра, но и с ядерными спинами соседних атомов, находящихся в непосредственной близости от неспаренного электрона, например в случае комплексных соединений парамагнитных ионов, донорные атомы лиганда которых имеют ядерный спин. В табл. 11.10 приведены наиболее распространенные донорные атомы, имеющие ядерный спин.

Таблица 11.10. **Ядерный спин некоторых донорных атомов лиганда и число возможных линий СТС в зависимости от числа донориых атомов в лиганде (n)**

Элемеит	Ядерный спии	Число возможных лииий СТС при				
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
^{19}F, ^{31}P	1/2	2	3	4	5	6
^{14}N	1	3	5	7	9	11
^{35}Cl, $^{79,81}Br$, ^{75}As	3/2	4	7	10	13	16
^{127}I	5/2	6	11	16	21	26

Результатом взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином донорного атома лиганда является дальнейшее расщепление уровней на $2I_L + 1$ компонент (I_L — ядерный спин донорного атома лиганда) и появление в спектре дополнительной сверхтонкой структуры от лиганда, число линий которой в соответствии с правилами отбора также равно $2I_L + 1$.

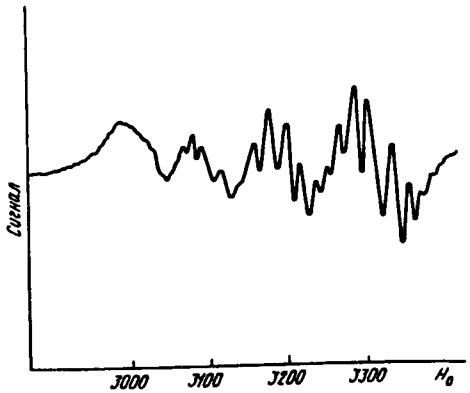


Рис. 11.83. Спектр ЭПР диметилглиоксимата меди (II)

Если неспаренный электрон взаимодействует с несколькими эквивалентными ядерными спинами, то число появляющихся линий в спектре равно $2nI+1$, где n — число ядерных спинов. Если взаимодействие осуществляется с неэквивалентными ядрами (i и j) и имеется n ядер одного сорта и m ядер другого сорта, то общее число линий в спектре равно $(2nI_i+1)(2mI_j+1)$. В качестве примера иа рис. 11.83 приведен спектр ЭПР диметилглиоксимата меди, состоящий из четырех широких линий, характеризующих сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона атома меди со спином ядра меди ($I_{Cu} = 3/2$). Каждая из этих четырех линий с разной степенью разрешения расщепляется на 9 компонент вследствие взаимодействия неспаренного электрона с 4 эквивалентными атомами азота ($I_N = 1$) диметилглиоксима.

Количественный анализ базируется на определеиии интегральной интенсивности сигнала (I_∞), измеряемой как площадь под кривой сигнала поглощения (A)

$$I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H_0)\,dH_0 \text{ (для линии поглощеиия)}, \qquad (11.85)$$

$$I_\infty = \int\int_{-\infty}^{+\infty} f(H_0)\,dH_0 \text{ (для первой производной)}. \qquad (11.86)$$

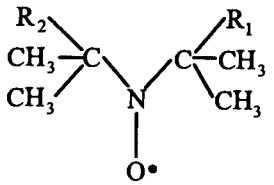
Величина I_∞ пропорциональна числу неспареииых электронов в образце (N_x). Поэтому если сравнить $I_\infty(x)$ с аналогичной площадью образца сравиения, для которого известно число спинов, то из соотношения

$$\frac{N_x}{N_{ст}} = \frac{I_{\infty(x)}}{I_{\infty(ст)}} \qquad (11.87)$$

можно рассчитать концентрацию парамагнитного вещества в пробе.

Двойное интегрирование (11.86) часто приводит к значительным погрешностям в определенни, поэтому в качестве образца сравнения используют вещества с одннаковой формой линий, в идеале — исследуемое парамагнитное вещество с известной концентрацией. Определяют концентрации путем сравнения интенсивностей линий образца сравнения и исследуемого вещества. В ряде случаев строят градуировочный график.

Ограничением метода ЭПР является малое число объектов исследования, поскольку большинство ионов металлов и органических веществ диамагнитно. К тому же линии парамагнитных ионов широки вследствие вклада орбитальной составляющей в магнитный момент. Часто их трудно использовать для чувствительных аналитических определений. Оригинальным способом избежать эти недостатки явилась идея использовать комплексообразование диамагнитных ионов с органическими лигандами, являющимися стабильными свободными радикалами (спин-меченые реагенты). В этом случае концентрацию диамагнитного иона определяют по парамагнетизму органической части компонентов соединения. Использование спин-меченых реагентов делает метод ЭПР универсальным, метод становится пригодным для определения ионов в любой степени окисления, как парамагнитных, так и диамагнитных. Кроме того, спектры ЭПР с реагентом-радикалом характеризуются более узкими линиями, что существенно повышает чувствительность определения металлов. Спин-меченый реагент должен содержать комплексообразующую группировку и одновременно быть стабильным свободным радикалом. Хелатообразующая группировка выбирается исходя из свойств диамагнитного иона образовывать устойчивые комплексные соединения с реагентом. В качестве парамагнитной составляющей лиганда используют в основном нитроксильные радикалы, содержащие группу



Применение такого фрагмента позволяет локализовать спиновую плотность на связи N–O и препятствует ее делокализации по всей молекуле, которая может приводить к нежелательным для анализа эффектам, в частности обменным взаимодействиям.

Применение ЭПР для исследования комплексообразования парамагнитных ионов открывает большие возможности для решения многих задач химии координнационных соединений: о способе координации лиганда, содержащего несколько донорных атомов; о числе и эквивалентности донорных атомов, входящих в состав внутренней координационной сферы (по числу линий СТС от лиганда); о различиях в составе комплексных соединений в твердом и жидком состояниях (по характеру спектров ЭПР при варьировании температуры). Кроме того, метод дает возможность непосредственного изучения последовательного комплексообразования и определения количественных характеристик; исследования смешаннолигандных комплексов (по изменениям в спектрах ЭПР прн замене одного лиганда другим); изучения координационных соединений в необычных степенях окисления (малоустойчивые соединения можно получать непосредственно в ячейке резонатора спектрометра). Метод позволяет также оценить степень ковалеитности связи в комплексных соединениях и изучить кинетику аналитических реакций.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Различают спектроскопию ЯМР высокого разрешения, характерную для жидких растворов и газов, и низкого разрешения (широких линий), характерную для твердых тел. Наибольшее применение нашла спектроскопия высокого разрешения.

Ядерным парамагнетизмом обладают молекулы и атомы, ядра которых имеют спин, отличный от нуля. Нулевой спин имеют ядра с четным массовым числом и четным атомным номером. Целочисленное спиновое квантовое число имеют ядра с четным массовым числом и нечетным атомным номером (для ^{2}H и ^{14}N $I=1$). Наконец, все ядра с нечетным массовым числом обладают полуцелым спином (табл. 11.11).

Таблица 11.11. **Примеры ядер, имеющих полуцелый спин (*I*)**

I	Элемент и массовое число
½	^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P
3/2	^{11}B, ^{35}Cl, ^{79}Br
5/2	^{17}O, ^{127}I

Чаще всего исследования проводят на ядрах ^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F и ^{31}P, причем 90% всех измерений выполняют на протонах (протонный магнитный резонанс, ПМР). Условие резонанса $h\nu_1 = g_I\beta_I H_0$ справедливо для изолированного ядра в вакууме, лишенного электронной оболочки.

В молекулах внешнее магнитное поле H_0 индуцирует небольшие дополнительные поля, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием, экранированием электронов, электронными спин-спиновыми взаимодействиями. В жидкостях вследствие броуновского движения магнитные поля, вызванные диполь-дипольным взаимодействием, усредняются до нуля, и условие резонанса зависит только от локальных магнитных полей, связанных со структурой молекулы. Эти дополнительные поля в 10^6 раз слабее по напряженности приложенного магнитного поля H_0,

поэтому спектрометр ЯМР для исследования жидкостей и газов должен обладать высокой разрешающей способностью. Условия резонанса для отдельных ядер существенно различны, поэтому существует спектроскопия ЯМР высокого разрешения для ядер ^1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P.

Таким образом, локальные магнитные поля создают «экран», уменьшающий воздействие поля H_0 на ядро. Величина этого эффекта $H_{эл}$ пропорциональна напряженности H_0, но зависит и от электронного окружения ядра и имеет различные значения для одних и тех же ядер в разных химических соединениях, т. е. зависит от распределения электронов в молекуле и от ее геометрии: $H_{эл} = -\sigma H_0$, где σ — константа экранирования.

Эффективное магнитное поле $H_{эф}$ с учетом эффекта экранирования равно $H_{эф} = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1-\sigma)$. Поскольку ядра в молекуле, например протоны, находятся в различном окружении, они по-разному экранированы, и в спектре ЯМР им отвечают соответствующие сигналы. Если ядра одинаково экранированы, то их сигналы совпадают, что говорит об их химической эквивалентности. Число линий, появляющихся в спектре, определяется числом различно экранированных ядер. Например, шесть атомов водорода этанола вызывают появление трех линий. Наименее экранированный протон связан с кислородом, для него константа экранирования меньше, и резонанс наступает при более низких по напряженности полях. Площади, ограниченные спектральными полосами, пропорциональны числу эквивалентных протонов, и для CH_3CH_2OH они относятся как 3:2:1.

Расстояние между сигналами двух различно экранированных ядер называют *химическим сдвигом*. Практически его измеряют по отношению к сигналу образца сравнения, в качестве которого в ПМР чаще всего используют тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$ (ТМС), сигнал протонов которого находится в более сильном поле, чем сигнал протонов большинства органических соединений.

Положение резонансной линии ТМС принимают за нуль, и все сдвиги в сторону более слабого поля фиксируют со знаком плюс (σ -шкала). Тогда

$$H_{эф,x} = H_0(1-\sigma_x) \quad \text{и} \quad H_{эф,ст} = H_0(1-\sigma_{ст});$$

$$\frac{H_{эф,x}}{H_{эф,ст}} = \frac{1-\sigma_x}{1-\sigma_{ст}},$$

$$\frac{H_{эф,x} - H_{эф,ст}}{H_{эф,ст}} = \frac{\sigma_{ст} - \sigma_x}{1-\sigma_{ст}}. \qquad (11.88)$$

Разность $\sigma_{ст} - \sigma_x$ является химическим сдвигом (δ) и поскольку $\sigma_{ст} \ll 1$, то

$$\delta = \frac{H_{эф,x} - H_{эф,ст}}{H_{эф,ст}} = \frac{\Delta H}{H_{ст}} = \frac{\nu_{ст} - \nu_x}{\nu_{ст}}. \qquad (11.89)$$

Значения ΔH примерно в 10^6 раз меньше $H_{ст}$, поэтому удобно химический сдвиг выражать не в абсолютных, а в условных единицах — миллионных долях, тогда $\delta = \frac{\Delta H}{H_{ТМС}} 10^6$. Можно непосредственно смешивать ТМС с исследуемым образцом (внутренний стандарт) либо вводить в отдельных ампулах (внешний стандарт).

В качестве растворителей в методе протонного магнитного резонанса (ПМР) используют соединения, не содержащие протонов, или соединения, в ПМР-спектрах которых появляется только один сигнал (бензол, циклогексан, хлороформ).

На химический сдвиг в первую очередь оказывает влияние электронная плотность на протоне, которая зависит от электроотрицательности соседнего с ним атома А, и ряд других факторов, в частности индуктивный эффект атома В, соседнего с А, циркуляция электронов других связей в молекуле и т. д. Сигналы протонов могут также расщепляться на несколько компонент за счет взаимодействия спинов протонов со спинами электронов химической связи и атомных остовов (спин-спиновое взаимодействие).

Все эти эффекты обусловливают широкое применение ПМР для *идентификации* органических соединений и *качественного анализа* сложных смесей путем сравнения положения полученных сигналов с описанными в литературе. Кроме того, химические сдвиги протонов отдельных классов органических соединений можно рассчитать по эмпирическим аддитивным схемам, основанным на постоянном вкладе отдельных структурных элементов в экранирование протона. Следует отметить, что положение протонов гидроксильной и аминогруппы может изменяться в широких пределах. Это связано с их способностью образовывать водородные связи, и в зависимости от окружения и прочности водородной связи экранирование протона может меняться.

Количественный анализ методом ПМР основан на прямой пропорциональности интегральной интенсивности от числа протонов, если резонансная частота ν_0 и напряженность переменного магнитного поля H_1 постоянны. Для количественного анализа смеси известных веществ необходимо, чтобы для каждого компонента смеси имелся неперекрывающийся характеристический сигнал, и определение в этом случае можно проводить в одну стадию, используя однократную съемку спектра ПМР. Наиболее часто для количественных ПМР-определений используют метод внутреннего стандарта. Большим преимуществом метода ЯМР является тот факт, что это недеструктивный метод, так как энергия поглощаемого излучения мала по сравнению с энергией химических связей.

Количественный ПМР-анализ особенно перспективен для определения смеси родственных соединений, поскольку вид ПМР-спектра меняется даже с незначительными изменениями геометрии молекулы и порядка связей. Последнее обстоятельство широко используют для установления структуры чистых органических соединений и структурных различий близких по строению соединений, при исследовании конформационных превращений и изомеризации.

Перспективен также метод ЯМР-спектроскопии для исследования координационных соединений путем оценки изменений в спектрах ПМР лигандов при комплексообразовании с металлами. При этом возможно смещение полос в спектре, их уширение или расщепление. Величина смещения полосы может быть использована для изучения равновесий при образовании комплексных соединений, в частности при исследовании влияния pH среды, природы растворителя и сольватации.

Часто спектры ПМР оказываются достаточно сложными, с трудом поддающимися расшифровке. В этих случаях пользуются методами, приводящими к их упрощению. Для упрощения ПМР-спектра можно использовать дейтерированные соединения, при этом в спектре исчезают сигналы водорода, замененного на дейтерий. Увеличения расстояния между линиями близких по свойствам атомов различных функциональных групп достигают увеличением рабочей частоты прибора, в результате чего отнесение этих линий упрощается. Используют также сдвигающие или уширяющие реагенты, представляющие собой, например, парамагнитные внутрикомплексные соединения европия или празеодима с β-дикетонами.

Таким образом, метод ЯМР позволяет решить важные вопросы аналитической химии.

1. Идентификация органических соединений. Определение или подтверждение структуры (структурный анализ). Качественный анализ сложных смесей.

2. Количественное определение (органических) соединений в сложных смесях, как правило, с использованием внутренних стандартов. Метод недеструктивный, позволяет проводить определения, используя один спектр, не требует предварительной градуировки.

3. Изучение динамических равновесий конформационных превращений, таутомерии, меж- и внутримолекулярных превращений и т. д.

4. Исследование комплексообразования. Разрабатываются методы получения с помощью метода ЯМР реального двухмерного изображения объекта (ЯМР-интроскопия). Это является результатом съемки спектра ЯМР при наложении на образец градиента поля ΔH. Для улучшения соотношения сигнал — шум в приборах ЯМР используется импульсная Фурье-спектроскопия.

Ограничением ЯМР-спектроскопии как аналитического метода является его низкая чувствительность. Поэтому трудно определять малые количества примесей, если только они не дают хорошо разрешенных сигналов.

Вопросы

§ 11.1

1. Дайте определение спектроскопических методов анализа.
2. Перечислите наиболее важные параметры электромагнитного излучения.
3. Укажите, по каким признакам можно классифицировать спектры.
4. Рассчитайте частоту в герцах и волновое число в $см^{-1}$ для: а) рентгеновского излучения с длиной волны 7,0 Å; б) линии натрия при 589 нм; в) максимума поглощения в инфракрасном спектре при 10 мкм; г) микроволнового поглощения с длиной волны 150 см.
5. Укажите область длин волн и частоту в герцах для ЯМР и ЭПР.
6. Определите физический смысл коэффициентов Эйнштейна для спонтанного испускания A_{ul}, вынужденного испускания B_{ul} и вынужденного поглощения B_{lu}.
7. Приведите формулу, связывающую между собой коэффициенты Эйнштейна. Укажите их размерности.
8. Приведите формулу, связывающую время жизни возбужденного состояния с коэффициентом Эйнштейна A_{ul}.
9. Почему любая атомная спектральная линия имеет конечную ширину? Укажите по крайней мере три причины, обусловливающие уширение спектральных линий.
10. Оцените порядок величины естественной ширины линии неона, а также доплеровской и лоренцевской ширин линии неона при 585,2 нм, $T = 1000$ К и $p = 1$ атм.
11. Укажите три основные характеристики спектральной линии.
12. Определите физический смысл времени жизни возбужденного состояния. Каков порядок величин времени жизни для «обычных» электронных состояний атомов и молекул?
13. По каким принципам можно классифицировать спектроскопические методы?
14. Каков характер физических процессов в атомах и молекулах в зависимости от энергии электромагнитного излучения?
15. Что такое электромагнитный спектр? Как он изображается графически?
16. Укажите причины уширения спектров поглощения и флуоресценции молекул.
17. Какие спектроскопические методы используются и в атомном, и в молекулярном анализах; только в атомном и только в молекулярном анализах? Почему?

§ 11.2

1. Что такое аппаратная функция спектрометра, свертка функции? От чего они зависят?
2. На каких признаках базируется классификация методов спектрометрии?
3. В чем преимущества дифракционных решеток перед призмами при разложении света по длинам волн?
4. Перечислите основные характеристики спектральиых приборов. В чем смысл их применения для описания эксплуатационных характеристик таких приборов?
5. Нарисуйте блок-схемы абсорбционных, эмиссионных и люминесцентных спектрометров.
6. Какие узлы и материалы применяют в спектрометрах с селективной фильтрацией?
7. Чем отличаются одноканальные спектрометры от многоканальных? Приведите примеры таких приборов.
8. В чем преимущества спектрометров с селективной модуляцией излучения по сравиению со спектрометрами с селективной фильтрацией излучения?
9. В каких спектроскопических методах и почему выгодио примеиять Фурье-спектрометры?

§ 11.3

1. Какие физические процессы лежат в основе: а) оптических; б) рентгеновских методов атомиой спектроскопии?
2. Перечислите основные оптические и рентгеновские методы атомиой спектроскопии.
3. Что такое атомнзатор? Для каких целей он служит? В каких методах аиализа используют атомизаторы?
4. Почему взаимодействие вещества с рентгеновским излучением всегда сопровождается ионизацией атомов?
5. На чем основан метод атомно-эмнссионной спектроскопии?
6. Что является источником возбуждения атомов в атомио-эмиссиоиной спектроскопии?
7. Перечислите основиые типы атомизаторов в атомно-эмисснонной спектроскопии. Какие из иих пригодны для анализа растворов, какие — для аиализа твердых проб?
8. В чем состоят основные причины отклонения градуировочных графиков в атомно-эмиссионной спектроскопии от линейной зависимости?
9. Что такое самопоглощение, самообращение спектральной линии?
10. Приведите зависимость интенсивности атомио-эмиссиоиной лиии от концентрации (уравиение Ломакииа—Шайбе) и укажите смысл входящих в него параметров.
11. Что такое матричные эффекты? Как с ними бороться?
12. Что такое спектроскопические буферы (модификаторы матрицы)? Приведите примеры модификаторов матрицы для: а) подавления иоиизации атомов; б) облегчения диссоциации термнчески устойчивых оксидов.

13. Для определения каких элементов целесообразно использовать пламенный, для каких — искровой способ атомизации?
14. В чем сущность метода внутреинего стандарта? С какой целью он применяется? Каковы требования к внутреннему стандарту в атомно-эмиссионной спектроскопии?
15. В каком варианте атомно-эмиссиониой спектроскопии (и почему) достигается самый широкий диапазон определяемых концеитраций?
16. Что такое «последние» спектральные линии?
17. Какой источник атомизации целесообразно использовать для атомио-эмиссиоиного определения: а) кальция в природной воде; б) никеля в стали?
18. В чем роль атомизатора: а) в атомно-эмиссионном; б) в атомио-абсорбционном методах анализа?
19. Что является аналитическим сигиалом в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как он связан с концентрацией определяемого соединения?
20. Перечислите основные тнпы атомизаторов, применяемых в атомно-абсорбционной спектроскопии.
21. В чем преимущества электротермического способа атомизации перед пламеииым в атомно-абсорбциоииой спектроскопии?
22. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии иеобходимо использовать достаточно монохроматичные источники излучения?
23. Какие осиовиые тнпы источников излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии вам известны?
24. В чем сущиость явлений излучения и поглощеиия фона в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как с этими явлениями борются?
25. Какой метод — атомно-эмиссионной или атомно-абсорбциоииой спектроскопии целесообразио использовать для качественного анализа? Почему?
26. В чем сходство методов: а) атомио-флуоресцентной и атомио-эмнссионной спектроскопии; б) атомно-флуоресцентной и атомно-абсорбционной спектроскопии?
27. Почему в атомно-флуоресцентной спектроскопии в качестве источников излучения используют главным образом лазеры?
28. Что такое характеристическое рентгеновское излучение, тормозиое излучение?
29. Можно ли использовать немонохроматизированное первичное излучение в РФА, РАА? Почему?
30. При прочих равиых условиях атомы какого элемента будут сильнее поглощать реитгеновское излучение — бария или кальция?
31. Почему в рентгеновских спектрометрах с энергетической дисперсией, как правило, не используют кристаллы-анализаторы?
32. Перечислите факторы, влияющие на величиу аналитического сигнала, в методах РФА, РЭА и РАА.
33. Можно ли обнаружить оже-электронные линии в РФЭ-спектре, фотоэлектроиные линии в ОЭ-спектре? Почему?
34. Каким образом можно отличить фотоэлектроиную линию от оже-электронной линни в спектре?
35. На чем основаи принцип работы энергоанализатора?
36. Можно ли методами РФЭС и ОЭС анализировать жидкие образцы? Почему?
37. Почему методы электроиной спектроскопии чувствительны к состоянию поверхности анализируемого образца? Предложите способ варьироваиия глубиы отбора аналитической информации?

§ 11.4

1. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
2. Перечислите причиины отклонений от основного закоиа светопоглощения в спектрофотометрии. Приведите конкретные примеры.
3. Перечислите осиовные причины погрешностей в спектрофотометрии.
4. В чем суть днффереициальных методов спектрофотометрии?
5. Сформулируйте требования, предъявляемые к фотометрическим реагентам.
6. Какие преимущества и недостатки дает преобразование спектров поглощеиия их дифференцироваиием?
7. Перечислите типы светофильтров.
8. Имеется набор следующих светофильтров:

Свето-фильтр	Область сплошного пропускання, им	Иитервалы длии волн с максимумом пропускання, нм	Область сплошиого поглощения, им
1	< 440	440—500	> 500
2	< 550	500—560	> 560
3	< 580	580—640	> 640
4	—	580—670	< 580 и > 670
5	> 590	540—590	< 540
6	> 560	480—560	< 480
7	> 490	430—490	< 430

На основании этих данных: а) определите цвет светофильтров 1 и 4; б) выберите светофильтр (или комбииацию светофильтров) для анализа сииего раствора; в) выберите светофильтр (или комбинацию светофильтров) для анализа раствора с сильным поглощением при 520 нм; г) определите цвет раствора, для которого подходит комбинация светофильтров 3 и 4?

9. Перечислите типичиые источники излучення в спектрофотометрии. В какой области спектра они излучают?
10. Назовите оптимальные объекты спектрофотометрического определения. Какими значениями коэффициентов поглощения характеризуются такие вещества?
11. В каких едииицах выражается коэффициент поглощення, если концентрация выражена в мкг/мл?
12. Пропускание раствора с концентрацией 10,0 мкг/мл вещества, измеренное в кювете длиной 1,3 см, равно 22,0%. Рассчитайте коэффициеит поглощения вещества.
13. Какие типы колебаний наблюдаются у многоатомных молекул?
14. В каких областях спектра проявляются характерностические частоты колебаний «тяжелых» и «легких» молекулярных групп?
15. Перечислите основные особенности аиализа вещества по ИК-спектрам.
16. Назовите основные источники излучения в ИК-спектроскопии.
17. От каких параметров зависит рассеяние света?
18. Назовите типы рассеяния. Укажите главный признак комбинационного рассеяния.

19. Почему стоксовы линии всегда более интенсивны, чем антистоксовы в спектре КР?
20. Какие возможности открывает применение лазеров для возбуждения спектров КР? Какие предосторожности приходится соблюдать при их использовании?
21. Найдено, что используя гелий-неоновый лазер, можно наблюдать лнию КР, смещеиную всего иа 2 $см^{-1}$ от длиы волны источника возбуждения. Какова длина волны и частота соответствующего перехода в ИК-спектре поглощеиия анализируемого вещества?
22. Спектр КР анализируемого вещества получеи с использованием излучеиия аргонового ионного лазера с длиной волны 488,0 нм. Лиии КР были иайдены при длинах волн 496,6; 498,5; 506,5 и 522,0 нм. Рассчитайте волновые числа этих лиий. Какова длиа волиы антистоксовой линии, соответствующей стоксовой линии при 498,5 нм?
23. Дайте классификацию методов люмиесцеитной спектроскопии.
24. В чем заключаются преимущества люмиесцеитной спектроскопии перед абсорбционной в химическом анализе?
25. Перечислите физические пути потери энергии возбуждения люминесценции.
26. Сформулируйте правило Стокса—Ломмеля. В чем причины появления антистоксовой области в спектрах?
27. В чем заключается правило зеркальной симметрии (правило Левшина)?
28. Какие методы освещения и регистрации используют для измерения люминесценции и почему?
29. Каковы особеиности требований, предъявляемых к люминесцентным реагентам по сравнению с фотометрическими в неорганическом анализе?
30. Приведите примеры применения собственной люмиесценции в иеорганическом анализе. В чем достоинства такого типа излучеиия?
31. Какие процессы лежат в основе хемилюминесценции? Перечислите достоинства и недостатки хемилюминесцеитного метода анализа по сравнению с фотолюминесцентными.
32. В чем заключается эффект Шпольского? Перечислите достоинства методов анализа, основанных на этом эффекте.
33. На чем основаио измерение спектров сиихроиной люминесценцни? Перечислите достоинства методов анализа, основанных на измерении спектров синхронной люмиесценцни.
34. В чем заключаются суть и отличия методов нефелометрии и турбидиметрии?
35. Приведите примеры примеиеиия методов нефелометрии и турбидиметрии в химическом аиализе. Перечислите недостатки и достоииства этих методов.
36. Напишите уравнеиие Кубелки—Мунка и перечислите следствия, вытекающие из него при измерении спектров, связанных с поглощением света.
37. Перечислите факторы, влияющие на диффузное отражение, погрешности в спектроскопии днффузиого отражения. Как измеряют спектры диффузного отраження слабо окрашенных образцов?
38. На чем основаиы калориметрические спектроскопические методы?
39. На каких процессах основано появление оптико-акустического эффекта в газах и конденсированиых средах? Как измеряют оптико-акустический сигнал в этих средах?

40. Перечислите основные достоинства и недостатки метода оптнко-акустической спектроскопии в химическом анализе.
41. В чем причина схожести оптико-акустических и абсорбционных спектров? Существуют ли специфические особениости при измерении оптико-акустических спектров жидких и твердых образцов?
42. Измеиение какого физического параметра регистрируют в методах термооптнческой спектроскопии? В чем отличие данных методов от оптико-акустической спектроскопии? Что в них общего?
43. Какое свойство лазерного излучения лежит в основе аналитической термооптической спектроскопии? Почему? Какие другие характеристнки лазерного излучения также важны в термооптической спектроскопии?
44. Перечислите основные элементы оптической схемы в термооптическом эксперименте. Перечислите основные аналитические методы термооптической спектроскопии.
45. В чем преимущество термооптической спектроскопии перед традиционной спектрофотометрией?
46. Сравните возможности и области применення термооптической спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии.
47. Какова чувствительность термолинзовой спектроскопии? Как можио обеспечить селективность термолинзового определения?
48. Назовите три основных вариаита термолиизовой спектроскопии. Что в них общего и чем они различаются? Перечислите основные области аналитического приложения термолиизовой спектроскопии.
49. В чем суть мираж-эффекта и где его применяют?
50. Какой термооптический метод является наиболее чувствительным, на чем он основан?
51. Чем отличается метод фототермической радиометрии от других термооптических методов?
52. В чем суть фотохимической термооптической спектроскопии? Приведите примеры ее использования.
53. Можно ли использовать термооптическую спектроскопию для анализа биологических объектов? Обоснуйте свой ответ.
54. В чем практический смысл аппаратурного объединення термооптических методов с другими методами регистрации? Приведите примеры.
55. Назовите основные достоииства и недостатки термооптической спектроскопии в химическом анализе.

§ 11.5

1. Отличаются ли релаксационные процессы в спин-резонансиых методах от остальиых спектроскопических методов?
2. Чем обусловлена ширина линии в ЭДР-спектрах?
3. Какие классы веществ, обладающих парамагнитным поглощением, наиболее перспективны для использования в аналитической химии?
4. Чем обусловлена сложность спектров ЭПР?

5. В каких областях аналитической химии координационных соедииений целесообразно использовать метод ЭПР? Какую информацию можио получить?
6. Для решения каких вопросов аналитической химии перспективно применение метода ЯМР?
7. Назовите стандарты, используемые в методе ЯМР.
8. Почему метод ЯМР перспективен для идентнфикации сложиой смеси оргаиических соединений?

Глава 12. Масс-спектрометрические методы

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени. Первые масс-спектры были получены в Великобритании Дж. Дж. Томсоном (1910), а затем Ф. У. Астоном (1919). Они привели к открытию стабильных изотопов, и вначале масс-спектрометрия применялась преимущественно для определения изотопного состава элементов и измерения их атомных масс.

Масс-спектрометрия до настоящего времени является одним из основных методов получения информации о массах ядер и атомов и оценки распространенности изотопов в природе. По соотношению масс изотопов материнского и дочернего излучений (пар U—Pb, K—Ar, Rb—Sr) определяют возраст горных пород, геологических, археологических и других объектов. Изотопный масс-спектрометрический анализ применяют в методе меченых атомов, когда в качестве метки используют стабильные изотопы.

Метод широко применяют для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов. Важным аспектом аналитической масс-спектрометрии является молекулярный анализ неорганических газов. В частности, с помощью масс-спектрометрии измерен нейтральный и ионный состав верхних слоев атмосферы Земли, Марса и Венеры. В медицине масс-спектрометрия применяется как экспрессный метод анализа респираторных газов.

Наиболее важное применение получила масс-спектрометрия для идентификации и установления структуры органических соединений. Молекулярный анализ сложных смесей органических соединений целесообразно проводить после их хроматографического разделения.

Аналитическую масс-спектрометрию отличают: 1) высокая чувствительность определения; 2) универсальность — возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул; 3) высокая специфичность и селективность.

12.1. Сущность метода

Существуют различные способы ионизации атомов и молекул, специфичные для конкретной цели анализа.

Способы ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических газов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Искровой разряд	Элементный анализ твердых неорганических веществ
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

Несмотря на развитие альтернативных методов ионизации, наибольшее число исследований, особенно в органическом структурном анализе, проводят с использованием ионизации электронным ударом.

Ионизованные молекулы и атомы по их массам разделяют в масс-спектрометре, схема основных узлов которого приведена на рис. 12.1. Он состоит из устройства для ввода пробы *1*, в которое газы вводят непосредственно, а жидкости испаряют заранее или в приборе. Задача системы напуска заключается во вводе такого количества газообразной пробы, чтобы обеспечить давление 10^{-5}—10^{-4} мм рт. ст. в ионном источнике *2*, где молекулы ионизируются. При ионизации электронным ударом электроны испускаются раскаленным катодом, соударяются по пути к аноду с молекулами введенного вещества и часть этих молекул электроны ионизуют. Образующиеся ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок (узел ускорения и фокусировки ионов *3*). Нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом. Все узлы прибора находятся под высоким вакуумом (вакуумная система *4*), который обеспечивает необходимую длину свободного пробега ионов. Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор *5*, где ионы разделяются по массе. Разделенные пучки ионов затем попадают в детектор *6*, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается усилителем *7* и обрабатывается ЭВМ *8*.

Масс-спектрометры классифицируют по принципу, используемому для разделения ионов по массе. Наиболее распространены магнитные и

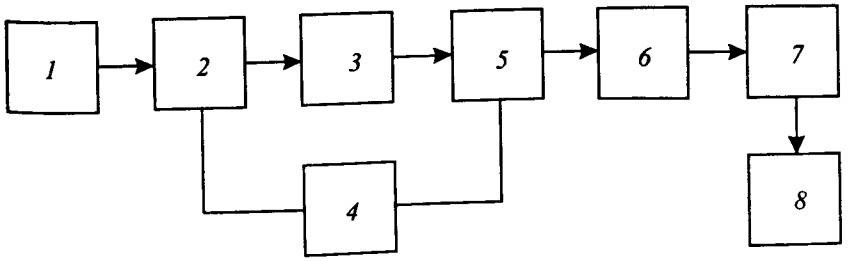


Рис. 12.1. Принципиальная схема масс-спектрометра

квадрупольные масс-спектрометры, но применяют также масс-анализаторы, основанные на принципе «ионной ловушки» и времени пролета ионов. Любой из этих типов масс-спектрометров сочетается с газовым хроматографом.

В магнитных масс-спектрометрах для разделения ионов в масс-анализаторах используют однородное магнитное поле. В этом случае процессы ускорения ионов в электрическом поле и разделения их в магнитном могут быть описаны количественно. В источнике ионов под воздействием ускоряющего потенциала U_0 ионы приобретают кинетическую энергию $E = zU_0 = 1/2\,mv^2$, где z — заряд иона, m — масса иона, v — скорость иона. Отсюда

$$v = \sqrt{2U_0 z/m}\,. \qquad (12.1)$$

Таким образом, при постоянном ускоряющем напряжении скорость ионов определяется отношением их заряда к массе.

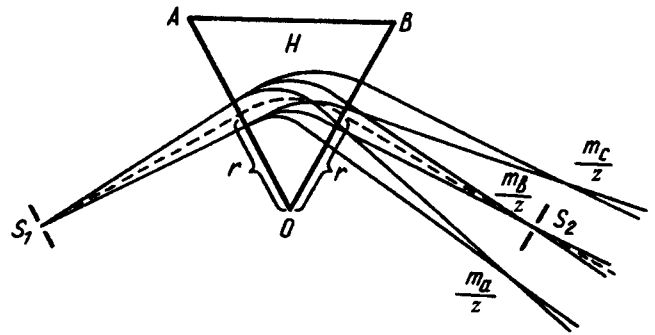


Рис. 12.2. Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором (*OAB* — область однородного магнитного поля *H*)

Заряженные ионы, ускоренные и сформированные в пучок, попадая в масс-анализатор через входную диафрагму S_1, сначала расходятся, а затем, описав окружность радиусом r, фокусируются на щель S_2 (рис. 12.2). При этом на ион, движущийся по круговой траектории, действует центростремительная сила $F_{цс} = Hzv$, где H— напряженность магнитного поля, и центробежная сила $F_{цб} = mv^2/r$.

Условием прохождения пучка ионов по траектории радиусом r является равенство центробежной и центростремительной сил:

$$Hzv = mv^2/r\,.$$

Отсюда, учитывая уравнение (12.1), имеем

$$r = \frac{1}{H}\sqrt{2U_0 m/z}\,.$$

Таким образом, при постоянной напряженности магнитного поля H и ускоряющего потенциала U траектории ионов с разными отношениями m/z будут иметь разные радиусы кривизны (см. рис. 12.2), в то время как для ионов с одним и тем же отношением m/z радиус одинаков. Именно поэтому ионы с кратными массами и зарядами, такие, как $^{12}C_2^+$ и $^{48}Ti^{2+}$, $^{144}Sm^{2+}$ и $^{144}Nd^{2+}$, $^{56}Fe_2^+$ и $^{28}Si_4^+$, фокусируются вместе.

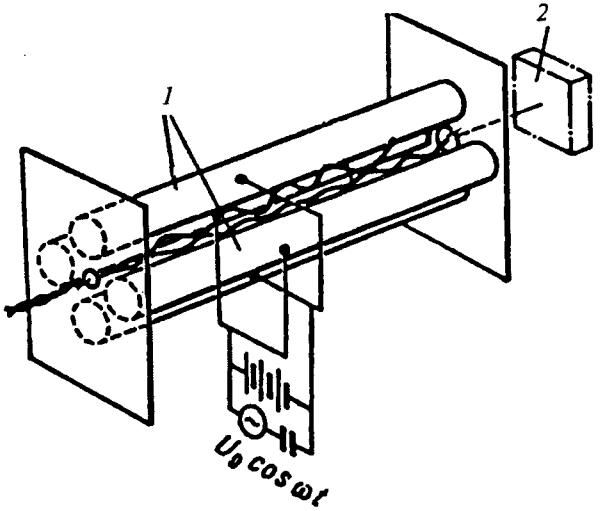


Рис. 12.3. Схема квадрупольного масс-спектрометра:
1 — квадруполь; *2* — коллектор ионов

В квадрупольных масс-спектрометрах разделение ионов осуществляется при прохождении ионного пучка вдоль оси между четырьмя параллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоянное и переменное высокочастотное напряжение (рис. 12.3). Между стержнями создается поле с гиперболическим распределением потенциала. При фиксированных значениях частоты ω и амплитуды U переменного поля только ионы с определенным значением m/z проходят через анализатор, попадая на коллектор ионов. При этом выполняется соотношение

$$m = kU/\omega^2\,,$$

где k — постоянная прибора.

Амплитуда колебаний ионов с другим отношением m/z нарастает по мере их движения между стержнями квадруполя так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются. Чтобы их зафиксировать, изменяют либо частоту, либо амплитуду высокочастотного переменного поля. Таким образом, ионы с разной массой регистрируются при разных значениях частоты (или амплитуды) переменного поля, в результате чего формируется масс-спектр.

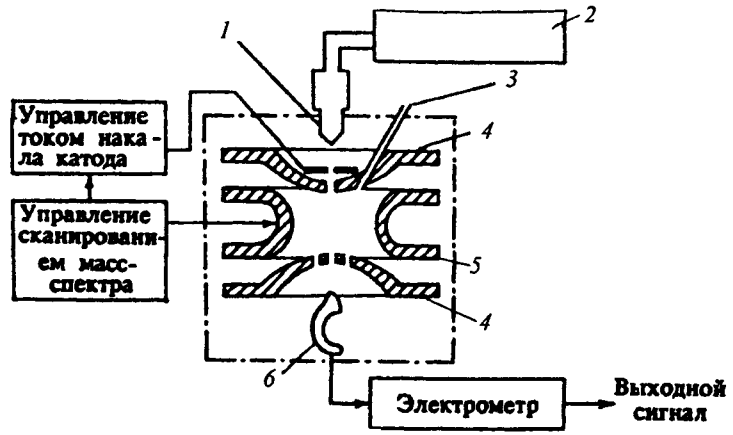


Рис. 12.4. Схема анализатора «ионной ловушки»:
1 — катод; *2* — источник питания катода; *3* — вход пробы; *4* — торцевой электрод; *5* — кольцевой электрод; *6* — электронный умножитель

Одной из разновидностей квадрупольного масс-анализатора является «ионная ловушка», называемая иногда пространственным квадруполем. Особенностью ее является совмещение области ионизации и анализа. После ионизации (электронным ударом) определяемых молекул образующиеся ионы, имеющие значение m/z больше некоторого заданного, удерживаются в электронной ловушке полем квадруполя (рис. 12.4). Это поле формируется за счет приложения радиочастотного напряжения ($U\cos\omega t$) между кольцевым и торцевыми электродами. При увеличении амплитуды радиочастотного поля U пропорционально растет нижняя граница интервала m/z ионов, которые удерживаются в ловушке. Поэтому рост U приводит к тому, что ионы в порядке увеличения их m/z быстро покидают область удерживания и достигают детектора (электронного умножителя).

Во *время-пролетном масс-анализаторе* образующиеся в ионном источнике ионы очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» в анализатор длиной L. Так как скорость ионов, имеющих разную массу, неодинакова, то и время пролета t через анализатор

$$t = L\sqrt{m/2zU}$$

определяется при постоянных L и U отношеиием m/z.

12.2. Анализ органических веществ

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при ионизации органических соединений. При бомбардировке молекулы органических соединений теряют один электрон с образованием положительно заряженного катион-радикала (молекулярного иона):

$$ABCD + e \rightarrow ABCD^{\ddagger} + 2e$$

С увелнчением энергии электронов молекулярный ион распадается (фрагментация):

$$ABCD^{\ddagger} \left[\begin{array}{l} ABC^{+} + D\cdot \\ AB^{+} + CD\cdot \\ AB\cdot + CD^{+} \\ ABC^{\ddagger} + D \end{array}\right.$$

и одновременно происходят внутримолекулярные перегруппировки

$$ABCD^{\ddagger} \left[\begin{array}{l} AD^{\ddagger} + BC \\ AD^{+} + BC\cdot \end{array}\right. \text{ и т. д.}$$

Таким образом, при ионизации молекулы возникает большое число осколков. Появление молекулярного иона в масс-спектре наблюдается при энергии электронов, соответствующей энергии ионизации органического соединения. Для большинства соединений эти энергии составляют 7—13 эВ. Вероятность образования и устойчивость молекулярного иона для разных соединений различна. π-Системы образуют более стабильные молекулярные ионы, чем s-системы. По вероятности образования молекулярного иона и его устойчивости классы органических соединений можно расположить в следующий ряд: ароматические соединения > олефины > алициклические соединения > неразветвленные углеводороды > кетоны > амины > эфиры > карбоновые кислоты > разветвленные углеводороды > спирты.

При низких энергиях ионизирующих электронов высок процент выхода молекулярного иона ко всем ионизированным частицам, но низок

процент выхода самих ионов; большинство молекул не ионизируется. В связи с этим обычно увеличивают энергию электронов до 70 эВ. При таких энергиях происходит образование молекулярного иона и его фрагментация, поэтому спектры оказываются достаточно сложными.

Единой теории, позволяющей предсказывать характер фрагментации нет, хотя существуют правила, выявляющие эмпирические закономерности образования фрагментов. Например, нередко отщепляются молекулы CO, CO_2, H_2O, NH_3, в углеводородной цепи разрыв связи происходит легче всего у наиболее разветвленного атома углерода, для непредельных соединений наиболее вероятен разрыв связей С–С, кратные связи практически не затрагиваются.

Масс-спектрометрия позволяет определять молекулярную массу и структуру органических соединений. Молекулярную массу удобно устанавливать по пику молекулярного иона. В тех случаях, когда пик молекулярных ионов в масс-спектре достаточно интенсивен, можно приближенно рассчитать валовую (брутто) формулу органического соединения по числу атомов каждого вида. Для этого используют соотношение интенсивностей пиков изотопов элементов, входящих в органическое соединение. Например, число атомов углерода в молекуле углеводорода можно точно определить по интенсивности пика иона с массой на единицу большей, чем у молекулярного иона. Этот ион имеет такую же структуру, но содержит атомы ^{13}C. Естественное содержание изотопа ^{13}C в природе составляет 1,1%. Поэтому для углеводорода, имеющего один атом углерода, интенсивность пика иона, содержащего ^{13}C, составит 1,1% от интенсивности пика молекулярного иона, а для иона, содержащего n атомов углерода — 1,1n%.

Для точного определения массы иона целесообразно использовать масс-спектрометры высокого разрешения с магниторезонансными (ионциклотронными) масс-анализаторами, на которых возможно измерение массы ионов с точностью до десятых долей миллиграмма. Это позволяет с большей вероятностью установить элементный состав соединений.

Определение структуры органических соединений основывается на изучении пиков осколочных ионов в соответствии с правилами, о которых говорилось выше. Существуют таблицы наиболее представительных ионов с указанием соответствующих им структур, которые могут быть использованы в качестве руководства при интерпретации масс-спектра. Если спектр содержится в каталоге, то сопоставление масс-спектра изучаемого соединения с каталогами позволяет иногда быстро идентифицировать соединение. По пику молекулярного и осколочных ионов устанавливают элементный состав и химическую структуру соединения (рис. 12.5).

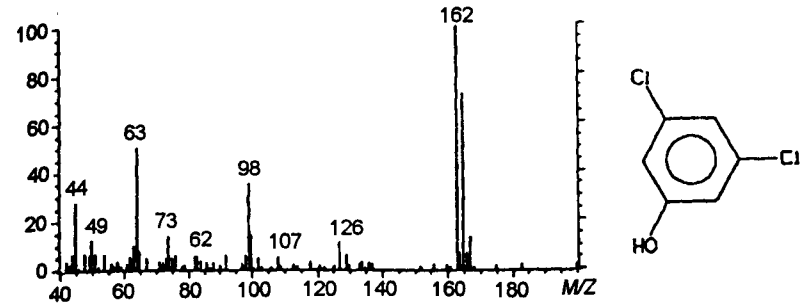


Рис. 12.5. Масс-спектр 3,5-дихлорфенола

Количественное определение и идентификация смесей органических соединений часто ограничены сложностью получаемого масс-спектра. Поэтому перед масс-спектрометрической детекцией необходимо предварительно разделять компоненты. С этой целью используют сочетание масс-спектрометрии с различными видами хроматографии и капиллярного зонного электрофореза — хромато-масс-спектрометрию. Разделяющая способность хроматографии и идентификационная способность масс-спектрометрии при прямом сочетании дают уникальную возможность идентификации и определения компонентов сложных смесей. Наиболее распространен вариант сочетания масс-спектрометрии с капиллярной газожидкостной хроматографией. В качестве газа-носителя применяют гелий, имеющий высокую энергию ионизации (25 эВ). В этом варианте хромато-масс-спектрометрического метода можно исследовать только летучие соединения, в противном случае необходимо перед вводом пробы в хроматограф использовать предварительный пиролиз или фотолиз. Так, предшествующий определению пиролиз был осуществлен на космических аппаратах серии «Викинг» при анализах проб грунта хромато-масс-спектрометрическим методом с целью обнаружения органической жизни на Марсе.

Современные хромато-масс-спектрометрические системы получают данные посредством непрерывного сканирования масс-спектров элюата, выходящего с хроматографической колонки. При этом можно получить хроматограмму зависимости изменения суммарного ионного тока во времени, отмечая выход каждого компонента смеси из колонки. Такая хроматограмма содержит пики всех компонентов, элюированных из колонки, но не несет масс-спектрометрической информации.

Для построения масс-хроматограммы берут интенсивности пиков нескольких ионов из каждого записанного масс-спектра и строят график зависимости этих интенсивностей от номера масс-спектра, соответст-

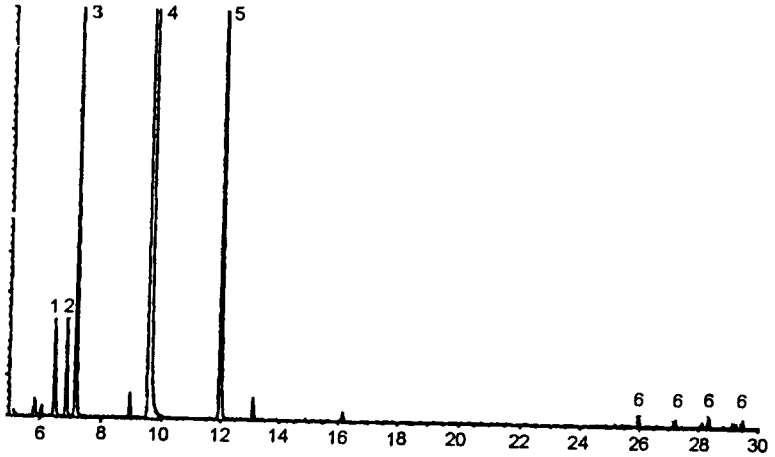


Рис. 12.6. Хромато-масс-спектрометрический анализ пробы речной воды: *1* — формальдегид; *2* — дихлорметан; *3* — сероуглерод; *4* — бромхлорметан; *5* — фторбензол (внутренний стандарт); *6* — C_4-бензолы (содержащие четыре атома углерода в боковой цепи)

вующего времени удерживания того или иного компонента. Масс-хроматограммы очень эффективны для идентификации, если правильно выбраны характеристические ионы. Наличие на масс-хроматограмме пика с точно заданной массой и определенным временем удерживания для конкретного соединения является доказательством его присутствия в образце.

Для количественного определения чаще всего пользуются методом внутреннего стандарта, сравнивая площади пиков изучаемого вещества и стандарта. Лучшими стандартами в хромато-масс-спектрометрии являются меченые аналоги определяемого соединения.

Преимуществами хромато-масс-спектрометрического метода являются высокая селективность определения отдельных соединений или определенных классов соединений в сложной смеси (рис. 12.6) и низкие пределы их обнаружения (до 10^{-12}—10^{-10} г).

В некоторых случаях хромато-масс-спектрометрия является единственно возможным методом определения. В первую очередь это относится к группе особо опасных токсикантов — полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ). Основным источником поступления ПХДД и ПХДФ в окружающую среду являются химические и металлургические производства, установки для сжигания бытовых и промышленных отходов и т. д. Эти супертоксиканты и, в частности, наиболее токсичный из них 2,3,7,8-тетрахлор-*п*-дибензодиоксин необходимо определять на уровне 10^{-10} % и ниже. С другой стороны существует 22

изомерных тетрахлорпроизводных ПХДД, среди которых, например, нужно выделить, идентифицировать и уметь определить только одно соединение. Сочетание таких двух сложных задач в состоянии разрешить только хромато-масс-спектрометрический метод. Наиболее надежные методы количественного определения содержания ПХДД и ПХДФ основаны на сочетании капиллярной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией высокого разрешения с применением изотопно меченых стандартов. В случае использования масс-спектрометров низкого разрешения (квадрупольный масс-анализатор, «ионная ловушка» и др.) целесообразно обращать особое внимание на пробоподготовку и концентрирование.

Сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии дает огромную информацию, которая требует компьютерной обработки данных. Компьютерные программы в хромато-масс-спектрометрии предназначены для выделения, хранения и анализа большого числа экспериментальных данных, а также для сопоставления масс-спектра определяемого компонента смеси с масс-спектрами справочного каталога.

12.3. Элементный анализ

Значительный раздел масс-спектрометрии составляет элементный анализ твердых веществ. Прежде чем осуществить ионизацию, необходимо перевести эти вещества в атомное состояние. Для этого требуются достаточно высокие затраты энергии, и те источники, которые используют для этой цели, обеспечивают одновременно атомизацию и ионизацию твердых веществ. Среди наиболее распространеиных источников ионизации можно выделить искровой электронный разряд, излучение лазера и поток ускоренных первичных ионов. Им соответствуют три вида масс-спектрометрического анализа твердых тел: искровая, лазерная и ионнонная, или масс-спектрометрия вторичных ионов. Наибольшее число определений проводится методом искровой масс-спектрометрии.

Искровой разряд возбуждают между двумя близко расположенными (доли миллиметра) электродами, один из которых (катод, иначе его называют зондом) изготовлен в виде тонкой иглы из тугоплавкого металла, как правило, из тантала. Анодом служит анализируемый образец, если он является проводником электрического тока. К электродам подводят в импульсном режиме ток высокого напряжения (десятки кВ). В межэлектродном пространстве возникает короткий искровой разряд (рис. 12.7). При этом часть образца разрушается, распыляется и испаряется в зазор между электродами, атомизируется и частично ионизируется. После

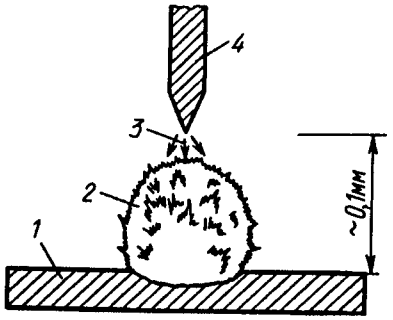


Рис. 12.7. Схема возникновения искрового разряда в вакууме:
1 — образец (проводник); *2* — плазма; *3* — поток электронов; *4* — зонд (тантал)

окончания разряда из образовавшихся ионов формируют пучок и ускоряют его по направлению к масс-анализатору.

Поскольку энергия воздействия на частицы в источнике ионов обычно очень высока, образующиеся ионы могут иметь разные энергетические характеристики. Поэтому скорость, которую приобретают ионы, может и не быть напрямую связана только с их зарядом и массой. В связи с этим для ослабления влияния разброса по энергиям применяют так называемые масс-спектрометры с двойной фокусировкой, в которых пучок ионов проходит через систему электрических и магнитных полей специальной конфигурации.

Качественный анализ основан на расшифровке положения линии в масс-спектре. Идентификация осуществляется путем привязки к линиям основного элемента или введенного внутреннего стандарта, как это делается в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

К достоинствам искровой масс-спектрометрии можно отнести высокую селективность и чувствительность (абсолютный предел обнаружения достигает 10^{-12} г). Кроме того, это многоэлементный метод, позволяющий одновременно определять до 60—70 элементов. Одним из ограничений метода является необходимость электропроводности образца. Однако это ограничение можно преодолеть, например, напыляя на поверхность непроводящей пробы тонкий слой металла высокой степени чистоты. Аналогично исследуют жидкости после быстрого их замораживания и покрытия тонким слоем проводящего электрический ток материала.

В методе лазерной масс-спектрометрии луч лазера, как и искра, обеспечивает одновременно и атомизацию и ионизацию вещества. Аналитические характеристики близки к характеристикам искровой масс-спектрометрии.

В ион-ионной масс-спектрометрии, или, как ее также называют, масс-спектрометрии вторичных ионов, для ионизации исследуемого вещества используют первичные ионы аргона, кислорода или других веществ, которые получают и разгоняют в ионной пушке. Пучок этих ионов фокусируют и бомбардируют ими анализируемый образец. Образующиеся при этом вторичные ионы регистрируют. Этот метод удобен для изучения и локального анализа поверхности, поскольку возникающий при

бомбардировке кратер невелик и ионы проникают в исследуемое вещество неглубоко. Для метода характерен крайне низкий предел обнаружения — до 10^{-18} г.

Вопросы

1. В каких областях аналитической химии целесообразно использование масс-спектрометрического метода?
2. Какие существуют способы ионизации атомов и молекул?
3. На чем основано разделение ионов в масс-спектрометре?
4. Можно ли разделить ионы с одинаковым отношением m/z ?
5. Почему масс-спектрометрический метод анализа органических соединений получил широкое распространение?
6. Каким образом можно определить молекулярную массу и структуру органических соединений масс-спектрометрическим методом?
7. Каковы преимущества хромато-масс-спектрометрии по сравнению с обычным масс-спектрометрическим методом?
8. Каковы достоинства и возможности искровой масс-спектрометрии?

Глава 13. Методы анализа, основанные на радиоактивности

Методы анализа, основанные на радиоактивности, возникли в эпоху развития ядерной физики, радиохимии, атомной техники и с успехом применяются в настоящее время при проведении разнообразных анализов, в том числе в промышленности и геологической службе. Эти методы весьма многочисленны и разнообразны. Можно выделить четыре основные группы: радиоактивационный анализ; методы изотопиого разбавления и другие радиоиндикаторные методы; методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений; чисто радиометрические методы. Наибольшее распространение получил радиоактивационный метод.

13.1. Радиоактивационный анализ

Метод появился после открытия искусственной радиоактивности и основан на образовании радиоактивных изотопов определяемого элемента при облучении пробы ядерными или γ-частицами и регистрации полученной при активации искусственной радиоактивности. Тип распада и энергия излучения образовавшегося радиоизотопа характеризуют природу искомого элемента. Интенсивность радиоактивности радиоизотопа A сразу после облучения пробы равна

$$A = F\sigma N(1 - e^{-\lambda t}),$$

где F — плотность потока облучающих частиц, число частиц/см^2; σ — сечение ядерной реакции, см^2 (вероятность перехода атомов анализируемого образца в радиоактивный изотоп); N — число атомов определяемого элемента; λ — постоянная распада, равная $0{,}693/T_{1/2}$; t — время облучения.

Через некоторое время T после облучения радиоактивность образовавшегося изотопа составляет

$$A_T = F\sigma N e^{-\lambda T}(1 - e^{-\lambda t}),$$

где $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}\, mk/M$ (m — масса определяемого элемента, г; k — относительное содержание активируемого изотопа в элементе; M — молярная масса элемента, из которого образуется радиоизотоп).

Отсюда

$$m = A_T M / 6{,}02 \cdot 10^{23} k F \sigma (1 - e^{-\lambda T})(1 - e^{-\lambda t}).$$

Это абсолютный метод определения массы элемента. Однако его практически не применяют из-за сложности расчета σ и F, а используют метод сравнения с близким по составу образцом с известным содержанием определяемого элемента, который облучают одновременно с исследуемой пробой. Тогда

$$\frac{m_x}{m_{ст}} = \frac{I_x}{I_{ст}},$$

где m_x и $m_{ст}$ — массы; I_x и $I_{ст}$ — радиоактивности пробы и стандарта соответственно.

В зависимости от характера облучающих частиц различают несколько типов активационного анализа. Наиболее распространен нейтронно-активационный анализ. В этом методе для облучения чаще всего используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать почти все химические элементы, начиная с натрия. Основное преимущество нейтронов низких энергий связано с тем, что они вызывают только одну ядерную реакцию, сечение которой, как правило, очень велико (рис. 13.1). Нейтрон захватывается ядром определяемого элемента, причем в основном происходят n,γ-реакции, в результате которых получается изотоп того же элемента с атомной массой на единицу большей, например

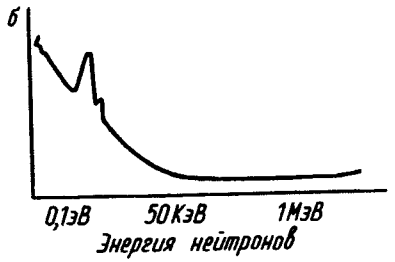


Рис. 13.1. Зависимость эффективного сечения захвата ядерной реакции σ от энергии нейтронов

$$^{151}\mathrm{Eu}(\mathrm{n},\gamma)^{152}\mathrm{Eu}$$

Образующийся дочерний изотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент. Например,

$$^{152}\mathrm{Eu} \xrightarrow{\beta^-} {}^{152}\mathrm{Cd}$$

$$^{27}\mathrm{Al}(\mathrm{n},\gamma)^{28}\mathrm{Al} \xrightarrow{\beta^-} {}^{28}\mathrm{Si}$$

$$^{9}\mathrm{Be}(\mathrm{n},\gamma)^{10}\mathrm{Be} \xrightarrow{\beta^-} {}^{10}\mathrm{B}$$

При использовании быстрых нейтронов с энергией порядка 14 МэВ возможно протекание реакций с выделением протонов или α-частиц, например

$$^{27}\mathrm{Al(n, }p\mathrm{)}^{27}\mathrm{Mg} \xrightarrow{\beta^-} {}^{27}\mathrm{Al}$$

$$^{27}\mathrm{Al(n, }\alpha\mathrm{)}^{24}\mathrm{Na} \xrightarrow{\beta^-} {}^{24}\mathrm{Mg}$$

Быстрые нейтроны используют в основном для активации легких элементов (O, N, F и др.).

Существуют различные источники нейтронов. Их действие основано на использовании ядерных реакций, сопровождающихся выделением нейтронов, мощность потока которых может быть различной. Наиболее мощный поток дает ядерный реактор — до 10^{15} нейтрон/(см^2·с). Нейтронные генераторы, являющиеся источниками быстрых нейтронов по реакции

$$^2\mathrm{H} + {}^3\mathrm{H} \rightarrow {}^4\mathrm{He} + \mathrm{n}$$

обеспечивают поток до 10^{11} n/(см^2·с). Простейшие нейтронные источники (ампульные) содержат либо спонтанно делящееся ядро радионуклида калифорний-252, либо однородную смесь порошков бериллия и α-активного нуклида (^{210}Po, ^{226}Ra, ^{239}Pu, ^{244}Am). Наиболее употребительны радий-бериллиевые и полоний-бериллиевые источники, которые используют реакцию

$$^9\mathrm{Be} + {}^4\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}\mathrm{C} + \mathrm{n}$$

Поток нейтронов достигает 10^5—10^6 нейтрон/(см^2·с).

Одновременно с основной первичной n, γ-реакцией могут протекать и реакции иного типа с определяемым элементом, мешающие основной. Например, наряду с $^{35}\mathrm{Cl(n, }\gamma\mathrm{)}^{36}\mathrm{Cl}$ идет реакция $^{35}\mathrm{Cl(n, }\alpha\mathrm{)}^{32}\mathrm{P}$. Мешающее влияние могут оказывать и побочные (так называемые интерферирующие) реакции с элементом-основой или реакции с уже образовавшимися изотопами.

Активацию заряженными частицами (протон, дейтрон и α-частица) применяют в тех случаях, когда отсутствует подходящий источник нейтронов или когда образовавшийся в результате реакции изотоп непригоден для работы, например, из-за малого сечения ядерной реакции. Это касается в первую очередь легких элементов. Например, облучение протонами используют при определении азота по реакциям

$$^{14}\mathrm{N(p, n)}^{14}\mathrm{O} \xrightarrow{\beta^+} {}^{14}\mathrm{N(p, }\alpha\mathrm{)}^{11}\mathrm{C} \xrightarrow{\beta^+}$$

Применяют также облучение дейтронами, например при определении магния

$$^{26}\mathrm{Mg(d, }\alpha\mathrm{)}^{24}\mathrm{Na} \xrightarrow{\gamma}$$

При гамма-активационном анализе используют радиоизотопы гамма-излучатели ^{124}Sb, ^{241}Am либо ускорители, в которых тормозное гамма-излучение возникает при взаимодействии потока электронов с атомами ряда тяжелых металлов. Определяют в основном легкие элементы: кислород, азот, углерод.

С использованием гамма-лучей связан фотонно-нейтронный метод анализа, основанный на измерении интенсивности нейтронного излучения, возникающего в результате ядерной реакции с гамма-квантами. Это специфический метод определения бериллия и дейтерия, поскольку энергия связи нуклонов только в ядрах этих элементов меньше энергии гамма-квантов радиоактивного распада. Для всех остальных ядер она больше, и для активации требуются ускорители.

Радиоактивационный анализ осуществляется в двух вариантах: с химической подготовкой образца (радиохимический вариант) и без нее (инструментальный вариант). Химическая подготовка проводится либо после облучения для отделения нужных радионуклидов от мешающих, либо перед облучением с целью удаления сильно активирующихся элементов или матрицы. Инструментальный вариант, в котором облученные образцы исследуют без разрушения, пригоден особенно тогда, когда образующийся радионуклид характеризуется малым временем полураспада. Возможности инструментального варианта определяются уровнем развития измерительной (счетной) техники, использованием полупроводниковых детекторов и многоканальных анализаторов импульсов.

Достоинствами активационного анализа как аналитического метода являются: высокая, иногда рекордная, чувствительность. Предел обнаружения некоторых элементов составляет 10^{-11}%; высокая специфичность, возможность определения большого числа элементов (до 30—35) из одной навески образца, малая величина требуемой навески; часто неразрушаемость пробы; отсутствие поправки на контрольный опыт, так как в большинстве случаев химическая обработка проводится после облучения образца.

К недостаткам метода можно отнести: малую доступность источников активирующих частиц (в ряде случаев требуется ядерный реактор); необходимость защиты от радиоизлучений; сложности, возникающие при анализе образцов с сильно активирующейся матрицей.

Активационный метод получил широкое распространение в анализе веществ высокой чистоты, биологических и геологических объектов, в экологических и криминалистических исследованиях.

Интересное приложение нашел активационный анализ в космохимии. При исследовании слоев торфа в районе падения Тунгусского метеорита методом нейтронно-активационного анализа обнаружено повышенное содержание иридия, что указывает на космический и, возможно,

кометный состав тела. Аномально высокое содержание иридия в отложениях эпохи около 65 млн лет назад (приведшее к массовому вымиранию биоты) подтверждает возможность столкновения Земли с космическим телом.

13.2. Методы изотопного разбавления

В основе методов изотопного разбавления лежит допущение, что разные нуклиды одного и того же элемента химически эквивалентны. Методы целесообразно использовать для определения близких по свойствам компонентов трудно разделяемых смесей. Методы изотопного разбавления сочетают в себе преимущества методов внутреннего стандарта и добавок.

К анализируемому раствору, содержащему m_x граммов определяемого компонента, добавляют m_0 граммов того же компонента, содержащего радионуклид с активностью I_0, т. е. обладающий удельной активностью $S_0 = \frac{I_0}{m_0}$. После смешения и установления равновесия из системы выделяют m_1 граммов компонента в чистом виде и измеряют его активность I_1. Удельная активность выделенной части равна

$$S_1 = \frac{I_1}{m_1} = \frac{I_0}{m_x + m_0},$$

откуда

$$m_x = \frac{I_0}{I_1} m_1 - m_0.$$

Важно, что для метода изотопного разбавления нет необходимости отделять изучаемый компонент количественно, однако массу выделенной части определяют, используя любой из методов количественного анализа, например гравиметрию. Предел обнаружения ограничен необходимостью определения массы выделенной доли вещества.

Метод изотопного разбавления усовершенствовали Ружичка и Стары, введя понятие субстехиометрического выделения. В анализируемый и стандартный растворы, содержащие соответственно m_x и $m_{ст}$ граммов определяемого элемента, вводят одинаковые количества радионуклида определяемого элемента и реагента, образующего с ним комплексное соединение, причем количество реагента должно быть меньше, чем требуется по стехиометрии для взаимодействия со всей массой определяемого вещества. После достижения равновесия изотопного обмена из обоих растворов продукты реакции выделяют подходящим способом и измеряют их активность $I_{ст}$ и I_x. Значения m_x рассчитывают по формуле

$$m_x = m_{ст}\left(\frac{I_{ст}}{I_x} - 1\right).$$

Введение субстехиометрического выделения позволяет избежать процедуры измерения массы и снизить предел обнаружения до 10^{-11}—10^{-8} г.

13.3. Методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений, и чисто радиометрические методы

При взаимодействии радиоактивного излучения с веществом обязательным процессом является взаимодействие излучения с электронами атомных оболочек. При этом возможно частичное поглощение излучения, его рассеяние и отражение. Методы анализа, основанные на измерении абсорбции или изменении направления ядерного излучения в результате взаимодействия с веществом, хотя и не универсальны, но в ряде случаев могут быть полезны, особенно при определении одного из компонентов бинарной смеси. В зависимости от типа излучения различают γ -абсорбционный, β -абсорбционный и нейтронно-абсорбционный методы. Кроме того, следует упомянуть методы, основанные на отражении β -частиц и на замедлении нейтронов. Существуют и другие методы.

Поглощение β -частиц пропорционально числу электронов, приходящихся на единицу поперечного сечения определяемого элемента, т. е. приблизительно пропорционально отношению Z/A, где Z — заряд элемента; A — его атомная масса. Отношение Z/A для большинства элементов постоянно и близко к 1/2. Только для водорода оно равно 1. На этом основании разработан метод определения содержания водорода в различных углеводородах. Погрешность определения низка (до 0,02 % масс.). γ -Абсорбционный метод для аналитических целей удобно использовать, когда энергия применяемых для облучения γ -квантов практически полностью расходуется на возбуждение одного из внешних электронов (фотоэффект) и наблюдается сильная зависимость эффективного сечения поглощения от Z. γ -Абсорбционный метод успешно применяют для определения водорода в слоях толщиной до 1 м с малой погрешностью.

Нейтронно-абсорбционный метод используют для определения элементов с большими сечениями захвата, например Li, Cd, B, Gd. Используют в основном тепловые нейтроны, поглощение которых подчиняется экспоненциальной зависимости $I = I_0 e^{-\sigma n l}$, где I_0 — поток нейтронов, падающих на образец; I — поток нейтронов, прошедших через слой поглощающего вещества; σ — сечение захвата нейтронов; n — число атомов поглощающего вещества в 1 см^3; l — длина слоя поглощающего вещества. Зная σ и I_0 и определив экспериментально I, можно рассчитать число атомов определяемого вещества в образце.

Легкие элементы, особенно водород, эффективно замедляют нейтроны, что может быть использовано для его определения. Число замедленных нейтронов пропорционально активности σ -частиц, образующихся по реакции

$$^{10}\mathrm{B}(\mathrm{n},\alpha)^{7}\mathrm{Li}\,.$$

По числу детектируемых α -частиц определяют содержание водорода. Метод применяют для определения влаги в почвах, водорода в углеводородах.

Методы анализа, основанные на отражении β -частиц, целесообразно использовать тогда, когда определяемые элементы сильно различаются по величине атомного номера, поскольку отражение β -частиц возрастает с увеличением Z. Интенсивность отряженного β -излучения $I_{\text{отр}} \sim \sqrt{Z}$ зависит также от толщины отражающего слоя. Метод применяют для определения толщины металлических покрытий и анализа бинарных сплавов.

Чисто радиометрические методы основаны на измерении радиоактивности естественных или искусственных радионуклидов. Многие природные элементы содержат радиоактивные изотопы: K, Rb, Re, Sm, W, Pb, Th, U и некоторые другие. Кроме того, искусственные элементы, такие как Fr, Pm, Tc, At, Ac, Po, и все элементы, расположенные в периодической системе после урана, вообще не имеют стабильных изотопов. Концентрацию этих элементов можно определить по их радиоактивности. В первую очередь это касается трансурановых элементов: плутония, америция, нептуния, содержание которых определяют по числу испускаемых α -частиц. По γ -излучению часто отыскивают месторождения урана и тория и решают другие геологические задачи. Датирование в археологии и геологии в большинстве случаев решают с помощью определения содержания в объекте радионуклида $^{40}\mathrm{K}$.

13.4. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия (МС) напоминает оптическую резонансную флуоресценцию с той разницей, что вызвана она переходами между ядерными, а не между атомными энергетическими уровнямн.

При радиоактивном распаде достаточно тяжелых элементов большая часть образующихся атомов возникает вначале в возбужденном ядерном состоянии. Через несколько микросекунд возбужденное ядро возвращается в исходное (основное) состояние, испуская излучение очень высокой частоты (10^{18}—10^{20} Гц), лежащей в области γ -спектра.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии наиболее часто определяют железо или олово вследствие оптимального взаимного расположения ядерных энергетических уровней в их изотопах. Так, изотоп ^{57}Fe получается при радиоактивном распаде ^{57}Co (период полураспада около 270 сут). Из упрощенной схемы энергетических уровней этого процесса видно, что в результате захвата электрона ядро кобальта образует возбужденное ядро железа $^{57}\mathrm{Fe}^{*}$ (звездочка справа от символа элемента обозначает возбужденное состояние), метастабильный уровень которого лежит на 14,4 кэВ выше основного (рис. 13.2). Переход между этими уровнями дает γ -излучение с частотой $\nu = \Delta E/h = 3{,}47 \cdot 10^{18}$ Гц, которое легко поглощается ядрами железа, находящимися в основном состоянии. Так как время жизни возбужденного ядерного состояния $^{57}\mathrm{Fe}^{*}$ (около $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ с) значительно меньше, чем 270 сут, то фактически при каждом распаде ядер ^{57}Co испускается γ -квант. Поглотителем (образцом) может быть обычное железо в любом химическом состоянии, поскольку распространенность ^{57}Fe в природе составляет ~2%, что оказывается достаточным для получения приемлемой чувствительности.

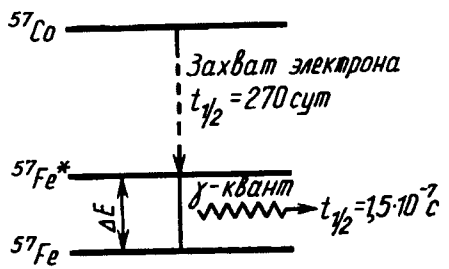


Рис. 13.2. Схема мёссбауэровского процесса

Таким образом, сам принцип МС кажется весьма простым. Источник возбужденных ядер должен быть достаточно стабильным (период полураспада по крайней мере несколько недель), и чтобы скорость распада и интенсивность γ -излучения оставались постоянными во время эксперимента, т. е. в течение нескольких часов. Возбужденные ядра должны достаточно быстро переходить в основное состояние, излучая γ -кванты в

области частот 10^{18}—10^{20} Гц. Однако на практике выяснилось, что регистрация поглощения γ -излучения становится возможной лишь в том случае, когда источник излучения движется относительно поглощающего образца.

МС не реализовалась на практике до тех пор, пока Мёссбауэром не было предложено простое и очень изящное решение. Он предложил использовать в качестве излучателя кристалл, в котором излучающие ядра прочно связаны с другими ядрами в кристаллическую решетку и, следовательно, имеют достаточно большую эффективную массу, по которой «размазывается» энергия отдачи. И источник излучения, и образец охлаждают до низких температур, что сводит к минимуму тепловое движение атомов решетки. При этом γ -излучение радиоактивного кобальта (т. е. ядер Fe^* в металлической решетке) поглощается металлическим железом. Однако если железо находится в каком-либо другом химическом состоянии, то химическое окружение ядер железа приводит к химическому сдвигу, достаточному для того, чтобы поглощение больше не происходило.

Для превращения γ -резонансной МС в метод анализа необходимо иметь сканирующее устройство, позволяющее производить развертку спектра по частоте с возможностью точного определения частоты поглощения образцом. Была использована идея взаимного перемещения источника излучения и поглощающего образца, с тем чтобы доплеровское смещение точно компенсировало химический сдвиг. Требуемая скорость составляет несколько миллиметров в секунду и легко реализуется на практике. В принципе можно перемещать как источник, так и образец, но

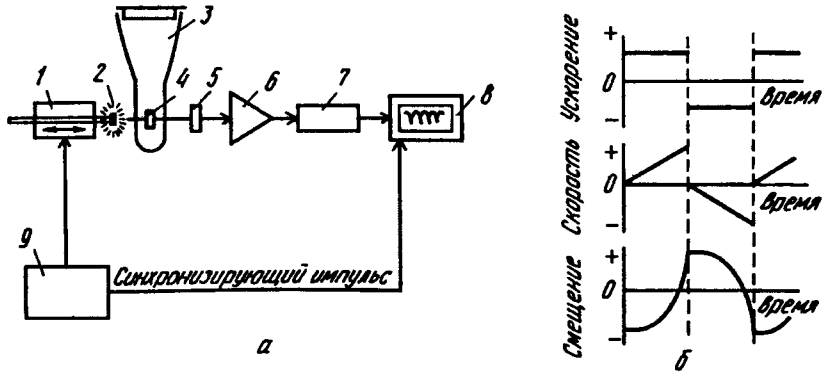


Рис. 13.3. Мёссбауэровский спектрометр:
а — блок-схема; *б* — последовательность измереиия параметров; *1* — возвратно-поступательный двигатель; *2* — источник; *3* — сосуд Дьюара для жидкого N_2 или He; *4* — образец (поглотитель); *5* — детектор; *6* — предусилитель; *7* — одноканальный анализатор; *8* — многоканальный анализатор; *9* — геиератор сигналов

на практике образец очень часто приходится охлаждать для «вымораживания» колебаний решетки и поэтому удобнее перемещать источник. Для этого используют двигатель, управляемый программируемым генератором сигналов так, чтобы ускорение (сначала в одном направлении, а потом в другом) было постоянным (рис. 13.3, *а*). В крайних точках своего движения источник неподвижен относительно образца, тогда как в середине он имеет максимальную скорость движения к образцу или от него. В этом случае за один цикл покрывается весь диапазон скоростей; смещение изменяется в зависимости от времени по квазипараболической кривой (рис. 13.3, *б*). Далее выходной сигнал от детектора (счетчик Гейгера) поступает в одноканальный анализатор (чтобы ограничить отклик резонансом только γ -излучения), а оттуда — в многоканальный анализатор, синхронизированный с генератором управляющих двигателем команд. Это обеспечивает соответствие между каналом и узким интервалом скоростей. В результате многоканальный анализатор фиксирует сигналы в каждой точке возвратно-поступательного движения и суммирует их в каждом канале по многим циклам движения источника. Для получения хорошего спектра обычно требуется время от нескольких минут до нескольких часов. Результирующий спектр представляет собой зависимость скорости счета (число импульсов в секунду) от скорости относительного двнжения ($с^{-1}$): падение скорости счета отвечает поглощению γ -излучения образцом. На встроенном осциллографе отображается зависимость отклика в любых удобных единицах, например в единицах пропускания от скорости перемещения источника. На рис. 13.4 представлены мёссбауэровские спектры нескольких образцов лунных пород. Путем сравнения со спектрамн известных пород идентифицированы два минерала железа.

Существует более 30 элементов в различных соединениях или сплавах, для которых МС может давать не только количественную информацию об их соединении, но также информацию о валентном состоянии, кристаллической структуре и т. д. Наибольшее количество исследований выполнено с изотопами ^{57}Fe, ^{61}Ni, ^{119}Sn.

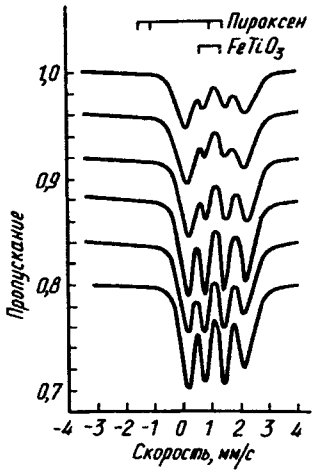


Рис. 13.4. Мёссбауэровские спектры шести образцов лунной породы, на которых видно различное соотношение $FeTiO_3$ и пироксена (железосодержащего силикатного минерала)

Вопросы

1. Какие элементарные частицы используют для облучения в радиоактивационном анализе?
2. Каковы преимущества использования тепловых (медленных) нейтронов для облучения?
3. В каких случаях используют активацию быстрыми нейтронами?
4. Какие нсточники нейтронов используют в нейтронно-активационном анализе?
5. В каких случаях используют активацию заряженными частицами? Для каких элементов это целесообразно?
6. Каковы достоинства активационного анализа как аналитического метода?
7. В чем сущность метода изотопного разбавления?
8. Что такое субстехиометрическое выделение и каковы его преимущества?
9. Для каких целей используют чисто радиометрические методы?
10. При каких условиях наблюдается эффект Мёссбауэра?
11. Как связана скорость движения источиика γ-излучения (или образца, поглощающего γ-кванты) с энергией испускаемых (поглощаемых) квантов?
12. Какими главными факторами определяется химический сдвиг в мёссбауэровской спектроскопии? Сравните проявление химического сдвига в мёссбауэровской и в ЯМР спектроскопии.
13. Химический сдвиг ^{57}Fe в комплексном анионе $[(C_6H_5)_2FeS_2MoS_2]^{2-}$ относительно металлического железа равен 0,33 мм·с$^{-1}$. Можно ли установить степень окисления Fe и Mo в анионе?
14. Перечислите основные области применения мёссбауэровской спектроскопнн в химии.

Глава 14. Термические методы

Термические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Наибольшее применение в аналитической химии находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. В меньшей степени применяют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. Это процессы, связанные с переходом вещества из одной модификации в другую, с изменением агрегатного состояния и другими изменениями межмолекулярного взаимодействия, например, происходящими при растворении или разбавлении. В табл. 14.1 приведены наиболее распространенные методы термического анализа.

Таблица 14.1. **Методы термического анализа**

Название метода	Регнстрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический и дифферепциальный термический анализ	Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифереициальный сканирующий калориметр
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр
Энтальпиметрия	Выделяемая или поглощаемая теплота	То же
Дилатометрия	Изменение температуры	Дилатометры
Катарометрия	То же	Катарометры

Термические методы успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, а также полимеров, для фазового анализа почв, определения содержания влаги в пробах.

14.1. Термогравиметрия

Термогравиметрия (ТГ) заключается в измерении потери массы пробы при изменении температуры. Кривые зависимости Δm от температу-

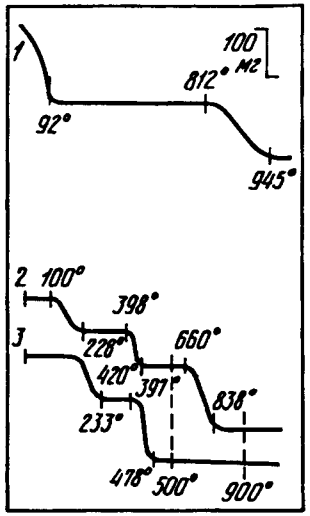


Рис. 14.1. Термогравиметрические кривые:

1 — хромата серебра; *2* — оксалата кальция; *3* — оксалата магния

ры называются термогравиграммами (рис. 14.1). Часто изменение массы не очень ярко выражено. Тогда целесообразно построить дифференциальную кривую (ДТГ) в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$ (рис. 14.2). Термогравиграммы позволяют проследить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. При этом происходят разные химические реакции: разложение, окисление и восстановлеиие, дегидратация, замещение и т. п. Кривые можно использовать для решения ряда задач.

1. По потере массы можно судить о содержании определяемого компонента.

2. Можно установить интервал температур устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы, что очень важно при определении веществ гравиметрически.

Например, потеря массы до 92 °С (рис. 14.1, кривая *1*) означает удаление промывной и адсорбированной воды. В интервале 812—945 °С протекает реакция

$$Ag_2CrO_4 \rightarrow O_2 + Ag + AgCrO_2$$

Таким образом, при определении хрома в виде хромата серебра осадок следует прокаливать в интервале 100—800 °С.

3. Термогравиграммы дают информацию о составе соединений на разных стадиях разложения.

4. Метод термогравиметрии позволяет провести одновременное определение компонентов, не осуществимое другими методами (например, кальция и магния в виде совместно осажденных оксалатов). Метод часто применяют для определения влаги в пробах, причем по площадкам на термогравиграммах удается различать адсорбированную и кристаллизационную воду.

В качестве примера рассмотрим кривые

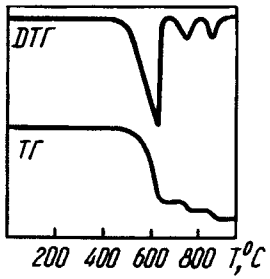


Рис. 14.2. Термогравиметрическая (ТГ) и соответствующая ей дифференциальная кривые (ДТГ). Минимумы на кривой ДТГ соответствуют скачкам на кривой ТГ

разложения оксалатов кальция и магния (см. рис. 14.1). Кривая *2* состоит из четырех площадок и трех резких скачков. Скачки соответствуют следующим процессам:

1) потеря воды (100—115° С) по уравнеиию

$$CaC_2O_4 \cdot nH_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O + (n-1)H_2O$$

2) потеря молекулы воды моногидратом оксалата кальция (115—200 °С),

3) разложеиие оксалата до карбоната (400—420 °С)

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$$

4) разложение карбоната кальция (660—840 °С)

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Разложение оксалата магния протекает в две стадии (кривая *3*):

$$MgC_2O_4 \cdot nH_2O \rightarrow MgC_2O_4 + nH_2O \text{ (до 230 °С)},$$

$$MgC_2O_4 \rightarrow MgO + CO + CO_2 \text{ (400—800 °С)}.$$

Если прокалить CaC_2O_4 и MgC_2O_4 при 500° С, а затем при 900 °С, можно рассчитать содержание Са и Mg в исходной смеси. При 500 °С осадок содержит $CaCO_3 + MgO$, при 900 °С — $CaO + MgO$.

Для непрерывной регистрации потери массы служат одночашечные аналитические весы с автоматическим регулированием температуры — термовесы.

Интервал потери массы зависит от ряда внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при нагревании, наличия посторонних веществ. Например, на рис. 14.3 система имеет два устойчивых равновесных состояния: при температурах ниже T_1 и выше T_1. Тогда если по мере нагревания до T_1 выжидали время, необходимое для достижения равновесия, то изменение массы при изменении T_1 должно выглядеть так, как это изображено сплошной линией (резкая ступенька). При повышении скорости изменения T протяженность участка до T_1 будет возрастать с ростом скорости, а при $\upsilon \rightarrow \infty$ ступенька вовсе исчезает. Все это следует учитывать при проведении анализа термогравиметрическим методом.

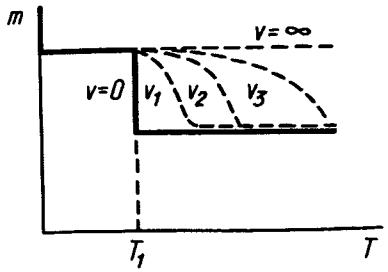


Рис. 14.3. Термогравиметрические кривые при разной скорости нагревания: $v_1 < v_2 < v_3$

14.2. Термический анализ

Термический анализ и дифференциальный термический анализ (ДТА) заключаются в измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

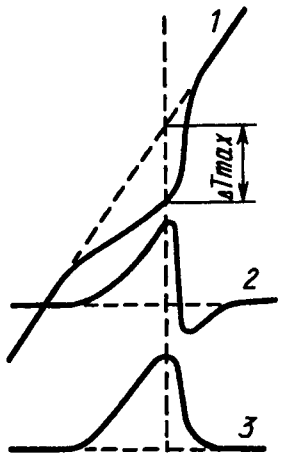


Рис. 14.4. Кривые термического анализа:
1 — кривая термического анализа в координатах T—t ($\Delta H > 0$); *2* — кривая дериваииоиного анализа в координатах dT/dt—t; *3* — кривая дифференциальиого термического анализа в координатах ΔT —T ($\Delta H < 0$)

При постоянном нагревании любое превращение или реакция, вызываемая повышением температуры, приводит к появлению пиков или впадин на кривых зависимости температуры от времени нагревания. Если превращения вещества при нагревании не происходит, то наблюдается линейная зависимость T от времени нагревания t. Линейные участки на кривой *1* (рис. 14.4) указывают на отсутствие каких-либо превращений, и поступающая теплота тратится только на нагревание. Если же в пробе происходит реакция, то поглощение (эндотермическая реакция) или выделение (экзотермическая реакция) теплоты вызывают значительное отклонение прямой от линейности. Другими словами, температура пробы изменяется в первом случае медленнее, а во втором — быстрее, чем наблюдалось бы при такой же скорости нагрева в отсутствие реакции. В случае эндотермической реакции кривая изгибается вниз, для экзотермической реакции картина обратная. Если перепад температур при химическом превращении велик, приходится пользоваться малочувствительными приборами и при этом небольшие термические эффекты могут не найти отражения на кривой *1*. Более чувствительной будет регистрация T через определенные небольшие интервалы времени, в пределах которых температура меняется не более чем на 1—2 °С (кривая *2*). Этот метод называют деривационным анализом. Экспериментально легче осуществим дифференциальный термический анализ, когда регистрируют изменение температуры ΔT как функцию температуры (кривая *3*) или времени.

В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталона) в процессе линейного повышения окружающей температуры. Эталоном должно быть термически устойчивое вещество, для которого в интервале изучаемых температур не

наблюдается фазовых переходов или разложения. Для этих целей часто используют оксид алюминия (α - Al_2O_3).

При эндотермических процессах температура исследуемого образца падает ниже температуры эталона; для экзотермического процесса температура повышается (рис. 14.5).

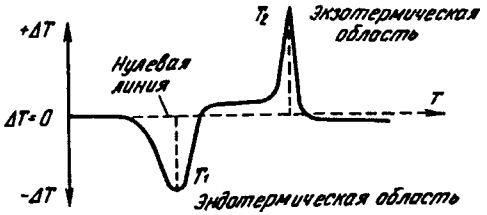


Рис. 14.5. Кривая ДТА с эндотермическим пиком при T_1 и экзотермическим пиком при T_2

Большинство превращений сопровождается эндотермическими эффектами; исключение составляют процессы окисления и некоторые структурные изменения; довольно часто они возникают в результате вторичных процессов. В качестве примера рассмотрим разложение $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (рис. 14.6). Кривая *1* описывает разложение $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в атмосфере CO_2. Три точки потери массы соответствуют трем эндотермическим процессам — последовательному отщеплению H_2O, CO и CO_2. На кривой *2* наблюдается явно экзотермический пик, обусловленный сгоранием CO на воздухе при температуре печи.

Температуры пиков качественно характеризуют соответствующие процессы. В количественном методе ДТА принято одно основное допущение: площадь, ограниченная пиком на кривой, пропорциональна теплоте реакции, а также количеству вступающего в реакцию вещества. Это допущение обычно не является достаточно строгим, поскольку вид и положение пиков плохо воспроизводятся. Поэтому основная область применения ДТА — качественная оценка образцов. Сначала этот метод применялся для идентификации металлов, сплавов, минералов, глин, керамических материалов. В настоящее время его используют для идентификации аминокислот, белков, углеводов, полимеров, пищевых продуктов.

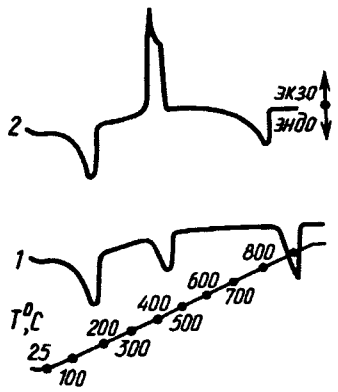


Рис. 14.6. Диаграммы ДТА при разложении $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в атмосфере CO_2 (*1*) и на воздухе (*2*)

Количественную информацию в ДТА можно получить с помощью дифференциально-калориметрических из-

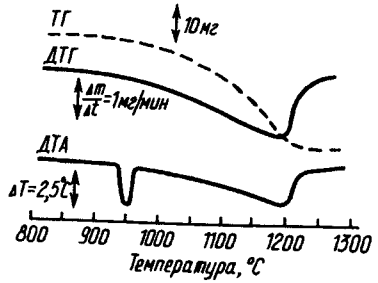


Рис. 14.7. Разложение $SrCO_3$ на воздухе, сопровождающееся переходом кристаллической решетки из ромбической в гексагоиальную

мерений, используя для этого дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). Обычно в ДСК входит калориметр изотермического типа. При таком способе измерения различия в теплопроводности, теплоемкости исследуемого образца и эталона и другие отклонения не имеют значения. На кривой ДСК пики имеют правильную форму, тогда как на кривой ДТА линейный участок кривой несколько искажается тепловыми явлениями, происходящими в образце. Сканирующий калориметр удобен для определения следов примесей в высокочистых органических соединениях по результатам наблюдения за понижением точки плавления. На положение узловых точек чистых веществ на T — H-диаграммах влияют ничтожные примеси. Изменение таких параметров твердых и жидких веществ, как температуры замерзания и кипения, давления пара растворов, положено в основу методов определения молекулярных масс и концентраций.

Существует некоторое сходство между методами ДТА и ДТГ, но они дают различную информацию. Термограмма ДТГ показывает только изменение массы, а термограмма ДТА — изменение энергии независимо от того, меняется масса или нет. В качестве примера рассмотрим три типа термограмм $SrCO_3$ (рис. 14.7). Явно выраженный эндотермический эффект при 950 °С на термограмме ДТА не обнаруживается на термограмме ДТГ. Появление минимума, очевидно, связано с переходом кристаллической решетки $SrCO_3$ из ромбической в гексагональную модификацию, что не сопровождается какими-либо изменениями массы образца.

Результаты, полученные методами ТГ, ДТГ и ДТА, сравнивают при помощи дериватографа (рис. 14.8).

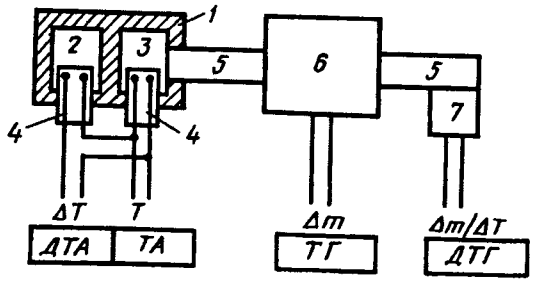


Рис. 14.8. Схема дериватографа:
1 — печь; *2* — инертное вещество; *3* — проба; *4* — термоэлементы; *5* — плечи коромысла; *6* — весы; *7* — магнитная катушка

14.3. Термотитриметрия

Методом термометрического титрования изучают зависимость температуры анализируемой системы (обычно это раствор исследуемого вещества) от объема добавляемого титранта.

Для титрования используют автоматические бюретки, для измерения температуры — чувствительные термопары и термисторы, показания регистрируют с помощью самописца. В настоящее время используют автоматические термотитраторы. Температуру измеряют с точностью до ±0,0002 °С; погрешность обычно составляет ±1%. Термометрическое титрование следует по возможности проводить в адиабатических условиях, т. е. когда выделение теплоты происходит значительно быстрее, чем обмен с внешней средой за счет теплопередачи и излучения. Термометрические кривые в координатах температура — объем похожи на кривые титрования в других титриметрических методах анализа. На рис. 14.9 приведена кривая термометрического титрования для экзотермического процесса. Искривление на участке B'' — C связано с неполнотой протекания реакции. Участок AB может быть либо горизонтальным, либо наклонным. Несмотря на применение сосуда Дьюара, практически нельзя полностью устранить изменение хода кривой на этом участке: кривая поднимается, если температура окружающей среды выше температуры анализируемого раствора, или немного опускается вследствие охлаждения за счет испарения. Испарение имеет значение прежде всего при работе с органическими растворителями. Наклон участка CD обусловлен отчасти той же причиной, что и на участке AB, а также разностью температур титруемого раствора и титранта. Кривые термометрического титрования обрабатывают методом экстраполяции; ΔV — определяемый объем титранта.

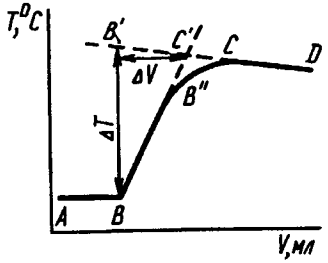


Рис. 14.9. Кривая термометрического титрования

Для уменьшения погрешности титрования следует соблюдать ряд условий. Реакции должны протекать быстро. Концентрация анализируемого раствора должна быть не менее 10^{-3} М, поскольку при работе с разбавленными растворами выделяющейся теплоты недостаточно, чтобы вызвать большие изменения температуры. Изменения объема при титровании должны быть небольшими, для этого применяют концентрированные растворы титранта. Важно, чтобы оба реагирующих раствора заметно не отличались по составу, так как посторонние вещества могут вызвать заметный тепловой эффект либо при взаимодействии друг с другом, либо

при взаимодействии с растворителем (теплота разбавления). Например, при титровании железа (II) раствором $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ концентрация серной кислоты должна быть одинаковой и в пробе и в титранте.

Поскольку все химические реакции происходят с эндо- и экзотермическим изменением энтальпии, метод термометрического титрования может быть использован при проведении самых разных реакций титрования. Можно титровать как в водных, так и в неводных растворах, в расплавах, эмульсиях и суспензиях, например в уксусной кислоте, тетрахлориде углерода, бензоле, в расплаве смеси нитратов лития и натрия.

Термотитриметрия — единственный метод титрования, в котором измеряемой величиной является ΔH, а не ΔG. Поэтому термометрическое титрование можно проводить даже в том случае, когда величина ΔH равна нулю или положительна.

Энтальпию реакции взаимодействия кислоты с сильным основанием ΔH_i^0 можно разложить на две составляющие, а именно на энтальпию диссоциации ΔH_j^0 и энтальпию нейтрализации полностью диссоциированных кислот (56,5 кДж/моль):

$$-\Delta H_i^0 = -\Delta H_j^0 + 56{,}5\,.$$

С другой стороны, связь между энтальпией диссоциации ΔH_j^0, свободной энергией ΔG_j^0 и энтропийным фактором $T\Delta S_j^0$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta H_j^0 = \Delta G_j^0 + T\Delta S_j^0$$

и

$$\Delta G_j^0 = -RT\ln K_j\,.$$

Например, ΔG_j^0 бориой и соляной кислот значительно различаются (–27,2 и –80,4 кДж·моль$^{-1}$ соответственно), следовательно, сильно различаются и константы кислотности (диссоциации): в водном растворе $K_{a(H_3BO_3)} = 5{,}8\cdot10^{-10}$, а HCl — сильная кислота. Однако энтропийный фактор этих кислот ΔG_j^0 различается также значительно (–15,5 для H_3BO_3 и +23,8 кДж·моль$^{-1}$ для HCl). Отсюда видно, что $T\Delta S_j^0$ обеих кислот близки, а именно –42,7 для H_3BO_3 и –56,5 кДж·моль$^{-1}$ для HCl. Поэтому кривые термометрического титрования обеих кислот сходны

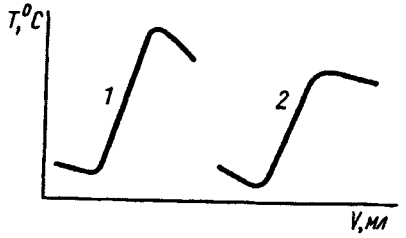


Рис. 14.10. Кривые термометрического титрования HCl (*1*) и H_3BO_3 (*2*) раствором NaOH ($c_{кисл} = 0{,}004$ М)

(рис. 14.10), тогда как на кривой pH-метрического титрования борной кислоты скачок титрования отсутствует (см. разд. 9.2.3).

Различие ΔH реакций титрования можно использовать для раздельного определения веществ в смеси, например комплексонометрически с использованием металлоиндикаторов можно определить только суммарное содержание кальция и магния, поскольку константы устойчивости их комплексов с ЭДТА близки. Однако различие в величинах ΔH реакций ЭДТА с ионом кальция (–23,8 кДж·моль$^{-1}$) и ионом магния (23,0 кДж·моль$^{-1}$) столь велико, что позволяет провести раздельное термометрическое титрование кальция и магния в смеси (рис. 14.11).

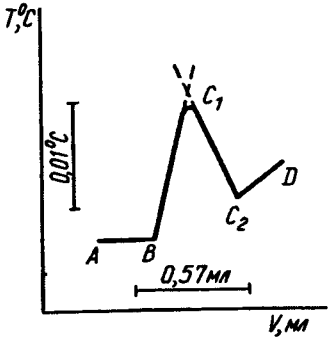


Рис. 14.11. Термометрическое титрование смеси 0,25 ммоль Ca^{2+} и 0,25 ммоль Mg^{2+} раствором ЭДТА. Титрование начинают в точке *B*. Экстраполяцией до точки C_1 находят КТТ кальция; точка C_2 — КТТ магния

14.4. Другие термические методы

Энтальпиметрия основана на определении количества вещества по разностям температур, соответствующим изменениям энтальпии ΔH. Избыток концентрированного раствора реагента сразу вводят в раствор пробы, находящейся в адиабатическом калориметре. Такую методику называют прямой инжекционной энтальпиметрией (ПИЭ). На рис. 14.12 представлен общий вид кривой, которую можно получить с помощью ПИЭ. Изменение энтальпии в ходе реакции одного моля вещества составляет ΔH, поэтому при реакции n молей будет выделяться $n\cdot\Delta H$ теплоты. Величина ΔT пропорциональна количеству выделившейся теплоты:

$$\Delta T = -\frac{n\Delta H}{K}\,,$$

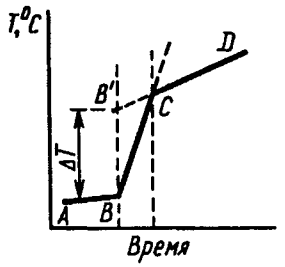


Рис. 14.12. Идеальная энтальпиметрическая кривая. Реагент вводят в момент времени *B*

где K— теплоемкость сосуда и его содержимого, кДж/К.

Величину K можно определить графически. Если известна теплоемкость системы, то по изменению температуры и стандартной энтальпии ΔH^0 можно найти n или, наоборот, если известно n, можно найти ΔH при условии, что ΔH и ΔH^0 существенно не отличаются. Этот метод обладает высокой чувствительностью. Например, можно опреде-

лить $3 \cdot 10^{-9}$ М нитрит-иона с погрешностью 5% по реакции с сульфаминовой кислотой.

Метод, в основе которого лежит изменение линейных или объемных размеров в зависимости от температуры, называют *дилатометрией*. Это термический метод анализа, с помощью которого можно определять преимущественно структурные изменения. При фазовых переходах меняется коэффициент линейного расширения α и вследствие этого относительное увеличение объема или длины:

$$\Delta l = \alpha \Delta T .$$

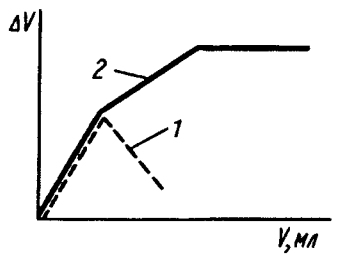


Рис. 14.13. Кривая дилатометрического титрования одноосновной (*1*) и двухосновной (*2*) кислот основанием

Дилатометрия применяется главным образом для исследования полимеров и дает информацию о тепловом расширении, степени полимеризации и степенн их кристалличности. Дилатометрически определяют также изменение объема растворов и конечную точку при титровании (дилатометрическое титрование). В ходе титрования прослеживают изменения объема анализируемого раствора ΔV или пропорционального ему изменения длины Δl в зависимости от объема титранта $V_т$ (рис. 14.13).

В заключение стоит упомянуть *катарометрию*, которая основана на измерении теплопроводности газовых смесей как функции их состава. В присутствии различных газообразных веществ в потоке газа теплопроводность смеси отличается от теплопроводности чистого газа-носителя. Если на пути потока газа поместить нагретую нить, то степень ее охлаждения будет зависеть от состава газовой смеси. Измерения проводят в специальных ячейках, в которых теплота проволочного сопротивления в зависимости от теплопроводности омывающей газовой смеси отводится по-разному, что вызывает соответствующие изменения сопротивления. Вместо металлических сопротивлений чаще используют чувствительные термисторы. Катарометрия широко применяется для анализа технических газовых смесей, например газов, выбрасываемых трубами предприятий. Кроме того, катарометры являются наиболее употребительными детекторами в газовой хроматографии.

Вопросы

1. Как определить содержанне кальцня н магния в доломите, нспользуя термогравнметрнческую крнвую?
2. Какие преимущества дает нспользованне пронзводных прн запнсн крнвых ТГ и ТА?
3. Какую ннформацню можно получнть с помощью термогравнметрнн?
4. Какие термическне эффекты наблюдаются при взаимодействнн вещества с тепловой энергией?
5. Как влияет скорость нзменення T на форму термогравнграмм?
6. О чем свндетельствует линейная завнснмость T от временн нагревания прн термическом анализе?
7. Как изменяется температура образца относительно эталона прн экзотермнческих и эндотермических процессах?
8. Приведите прнмеры нспользованння ДТА. На чем основано колнчественное определенне содержания веществ?
9. Отметьте сходство н различне в методах ДТА и ДТГ.
10. Охарактернзуйте прннцнп работы дериватографа.
11. В каких координатах изображают термотитриметрическне крнвые?
12. Какие прнборы нспользуют для нзмерения температуры?
13. На чем основано раздельное термометрическое титрованне двух н более веществ?
14. Что такое прямая ннжекцнонная энтальпнметрия?
15. Изменение какого параметра в завнсимости от изменення температуры составляет сущность дилатометрнн?
16. Что такое катарометрия?

Глава 15. Биологический метод анализа

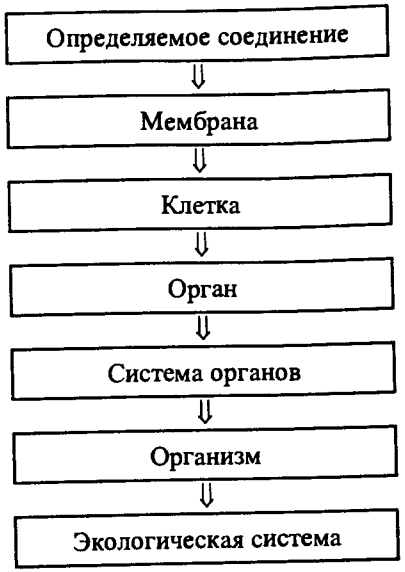
Биологический метод анализа основан на том, что для жизнедеятельности — роста, размножения и вообще нормального функционирования — живых существ необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного (определяемого) соединения организм через какое-то время, иногда практически сразу, подает соответствующий ответный сигнал. Установление характера связи или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

Аналитическими индикаторами в биологическом методе являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции и т. д. В роли индикаторного организма могут выступать *микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные,* а также *растения.*

Все вещества по отношению к живым организмам можно условно разделить на: 1) жизненно необходимые; 2) токсичные; 3) физиологически неактивные. Очевидно, только в двух первых случаях можно ожидать сравнительно быструю ответную реакцию организма (аналитический сигнал). Физиологически неактивные вещества могут дать отдаленный результат, либо их можно перевести в активное состояние в результате реакций взаимодействия с ингибиторами, либо стимуляторами процессов жизнедеятельности организмов.

От характера определяемого вещества зависит выбор того или иного индикаторного организма. Его ответный сигнал на изменение химического состава твердой, жидкой или воздушной сред может быть самым разнообразным: изменение характера поведения, интенсивности роста, скорости метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушение функций органов пищеварения, дыхания, размножения. Обобщенным показателем эффективности действия определяемого соединения на индикаторный организм является либо выживаемость, либо летальный исход.

Механизм взаимодействия определяемого химического соединения и индикаторного организма чрезвычайно сложен; это взаимодействие можно представить следующей схемой:



Выбор способа регистрации ответного сигнала на заключительной стадии выполнения анализа зависит как от целей анализа, так и от механизма и степени взаимодействия определяемого вещества и индикаторного организма. Чем сложнее организм, тем большее число его жизненных функций можно использовать в качестве аналитических индикаторов, тем выше информативность биологического метода анализа. Ответный сигнал индикаторного организма на одно и то же вещество зависит от концентрации вещества: малые концентрации обычно стимулируют процессы жизнедеятельности организма, высокие — угнетают. Существенное повышение концентрации биологически активного вещества приводит к летальному исходу.

Диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения соединений биологическим методом зависит от направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм, температуры и pH среды, уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей.

Микроорганизмы как аналитические индикаторы

При использовании в качестве индикаторов *микроорганизмов* (бактерий, дрожжей, водорослей, плесневых грибов) наблюдают, как с изменением химического состава питательной среды изменяется динамика роста как отдельной клетки, так и популяции в целом и сравнивают с

контрольным опытом. Интенсивность роста (размножения, угнетения) популяций оценивают чаще всего оптическими или электрохимическими методами.

К широко используемым в неорганическом анализе микроорганизмам относятся *плесневые грибы*. Наибольшим угнетающим действием на эти культуры обладают нитраты ртути (II), кадмия, таллия, токсическое действие которых объясняется блокированием SH-групп молекул белка микроорганизмов (табл. 15.1).

Таблица 15.1 **Примеры использования биологических методов для определения различных соединений**

Индикаторный организм	Определяемое соединение	c_{min}, P = 0,95
Микроорганизмы		мкг/мл
Плесневые грибы	Hg(II)	0,02
	Cd(II)	0,5
	Tl(I)	5
	Zn(II)	0,01
	Cu(II)	0,001
	Mn(II)	0,0002
	Fe(II, III)	0,002
	As(III)	100
	Cr(VI)	10
Дрожжи	Эфиры тиосульфокислот	1 нг
	Элементоорганические соединения Pb(II), Sn(II)	3 нг — 4 мкг
Светящиеся бактерии	АТФ	10^{-17}—10^{-15} М
Беспозвоночные		мкг/мл
Инфузории	Ag(I)	0,01
	Hg(II)	0,05
	Cu(II)	0,1
	Фурфурол, формальдегид	0,05
Личинки комаров	Пестициды	0,006 — 5
Позвоночные		нг/мл
Амфибии	Cu(II)	0,06

Грибы как аналитические индикаторы широко используют при анализе почв на содержание таких элементов, как цинк, медь, марганец, железо, молибден, фосфор, углерод, азот, сера.

Ростовые реакции микроорганизмов, изменяющиеся под действием различных химических соединений, применяют в анализе природных и сточных вод. С использованием *бактерий* и *дрожжей* разработан диффузионный метод обнаружения в сточных водах фенолов, нефтепродуктов, фосфорорганических соединений.

Чрезвычайно высокой чувствительностью определения ряда биологически активных соединений отличается биолюминесцентный метод, основанный на реакции окисления кислородом воздуха субстрата люциферина, катализируемой ферментами люциферазами, выделенными из различных видов морских светящихся бактерий и жуков-светляков. Наряду с люциферином и люциферазой для протекания указанной реакции необходима аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), которая участвует в многочисленных метаболических реакциях в организме, являясь аккумулятором энергии и ее источником для самых разных процессов, протекающих в живой клетке. Содержание АТФ в тканях, растительных и живых клетках свидетельствует об энергетическом состоянии клеток. При угнетающем или стимулирующем действии каких-либо веществ на рост микроорганизмов содержание АТФ в них соответственно понижается или повышается. Специфичность действия люциферазы светляков по отношению к АТФ, высокий квантовый выход реакции позволили создать на этой основе высокочувствительные и селективные методы определения АТФ, а также различных метаболитов, в процессе превращения которых образуется АТФ (см. табл. 15.1). Биолюминесцентный метод определения содержания АТФ в живых (растущих или гибнущих) клетках используют для экспресс-определения антибиотиков в крови, микробных бактерий в моче, изучения повреждения клеточных мембран и в других биохимических анализах и исследованиях.

Микроорганизмы широко применяют при контроле технологических процессов промышленного производства антибиотиков, витаминов и аминокислот.

Следует отметить еще один важный аспект применения микроорганизмов в химическом анализе — концентрирование и выделение микроэлементов из разбавленных растворов. Потребляя и усваивая микроэлементы в процессе жизнедеятельности, микроорганизмы могут селективно накапливать некоторые из них в своих клетках, очищая при этом питательные растворы от примесей. Например, плесневые грибы применяют для избирательного осаждения золота из хлоридных растворов.

Использование беспозвоночных в качестве индикаторных организмов

Ответным сигналом беспозвоночных — *простейших* — на изменение химического состава среды является раздражение, приводящее к изменениям двигательных реакций, скорость размножения, характер питания, другие биохимические и физиологические изменения организма.

Наиболее изученными с точки зрения использования в аналитических целях являются *инфузории*. С их помощью возможно определение ионов тяжелых металлов (см. табл. 15.1). В то же время эти организмы непригодны для обнаружения и определения анионов. Скорость движения инфузорий повышается при введении в среду их обитания микроколичеств этанола, сахарозы, уксусной кислоты, хлоридов кальция и аммония; добавление хлорида бария замедляет движение клеток. Элементоорганические соединения при определенных концентрациях могут действовать как стимуляторы их размножения. Поведенческие реакции, скорость размножения инфузорий используют для определения вышеуказанных соединений.

Водных беспозвоночных — *ракообразных* (чаще всего рачков, дафний) — широко применяют для оценки санитарно-гигиенического состояния вод. В качестве аналитического сигнала в этом случае используют некоторые физиологические показатели: выживаемость, частоту движения ножек, период сокращения сердца (у дафний), окраску тел погибших организмов и т. д.

Наиболее исследованными и используемыми в качестве индикаторных организмов являются дафнии. Изменение частоты движения их грудных ножек так же, как и изменение периода сокращения сердца, фиксируемые с помощью специальной аппаратуры, являются критерием оценки чистоты вод.

Регистрацию изменения скорости и траектории движения *насекомых*, например, личинок комаров, выживаемость организмов используют для определения остаточных количеств пестицидов в воде, экстрактах из почв, растительных и животных тканях (см. табл. 15.1).

Наблюдения под микроскопом за формой и скоростью движения *червей*, фиксирование продолжительности их жизни позволяют определять микроколичества ионов металлов.

Использование позвоночных для определения микроколичеств элементов

Классическими индикаторными организмами, широко используемыми для решения многих медико-биологических проблем, являются *амфибии*. На изолированных органах и тканях лягушки либо на всем организме проверяют физиологическую активность многих фармацевтических препаратов. Биопотенциал нервной ткани можно использовать в качестве индикатора для определения концентрации кислот и щелочей, некоторых тяжелых металлов (см. табл. 15.1). По повышению либо угнетению биоэлектрической активности седалищного нерва лягушки можно оценить содержание хлорида марганца на уровне 1 нМ либо 1 мкМ соответственно. Растворы меди в концентрации 1—10 нМ снижают возбудимость нерва вплоть до полного блокирования.

Таким образом, биологический метод анализа, основанный на использовании в качестве аналитического сигнала специфических отклонений иидикаторных организмов от нормы, позволяет с высокой чувствительностью определять широкий круг как неорганических, так и органических физиологически активных соединений, что особенно важно при анализе объектов окружающей среды. Он отличается часто высокой избирательностью, которую можно еще более повысить, используя обычные способы: разделеиие, маскирование, измеиеиие физико-химических параметров среды (например, pH). С помощью биологического метода возможно значительно упростить и сократить время анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего детальиого химического анализа. Биологический метод позволяет также решить ряд задач, не решаемых химическими или физическими методами, например, оценить общую токсичность анализируемого объекта (в частности, природной или сточной воды).

Вопросы

1. На чем основан биологический метод?
2. Что является аналитическим сигналом в биологическом методе?
3. Какие индикаторные организмы используют в биологическом методе?
4. Какие задачи можно решать с помощью биологического метода; каковы области его применения?

Глава 16. Автоматизация и компьютеризация анализа

К *автоматизации* аналитических процедур относят оснащение аналитических приборов сервисными механизмами и электронными схемами; создание автономных анализаторов для промышленности, клинических и других анализов, разработку и оптимизацию схем непрерывного анализа и др. (последняя задача особенно важна — часто массовый автоматизированный анализ диктует совсем не ту логику, что применяется в единичных анализах).

К автоматизации примыкает *компьютеризация* — как аналитических приборов, так и всего аналитического цикла, включая интерпретацию результатов. На компьютер возлагают функции управления приборами (многие из которых оснащаются собственным компьютером) и обработки данных: сглаживание, аппроксимация, интегрирование (дифференцирование) и другие операции с аналитическими сигналами. В массовый анализ внедряются компьютерные системы сбора и хранения данных (LIMS — Laboratory Information Management Systems; ведение электронных «лабораторных журналов»), особенно важные в автоматизированной лаборатории. Межлабораторные обмены данными ускоряются и упрощаются из-за наличия компьютерных сетей связи. Формируются банки аналитических методик; на их основе в будущем должны возникнуть автоматические системы поиска и выбора методик анализа конкретных объектов. К этой области примыкают уже существующие системы библиографического поиска и хранения литературных сведений.

Некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масс-спектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием, Фурье-спектрометрия). Успешно развиваются методы идентификации органических соединений, прежде всего по данным ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии. В этом случае компьютер реализует некоторые функции «искусственного интеллекта», сопоставляя экспериментальную картину с имеющимися теоретическими представлениями и делая выводы.

16.1. Различные подходы к автоматизации анализа

В многообразии методов и средств автоматизации можно выделить три главных направления: механизация анализа, его автоматизация и, наконец, автоматический анализ. Между ними есть существенные различия.

Под *механизацией* анализа понимают лишь замену ручного труда машинным (рис. 16.1, *а*). В ее сферу попадает задача более широкого ис-

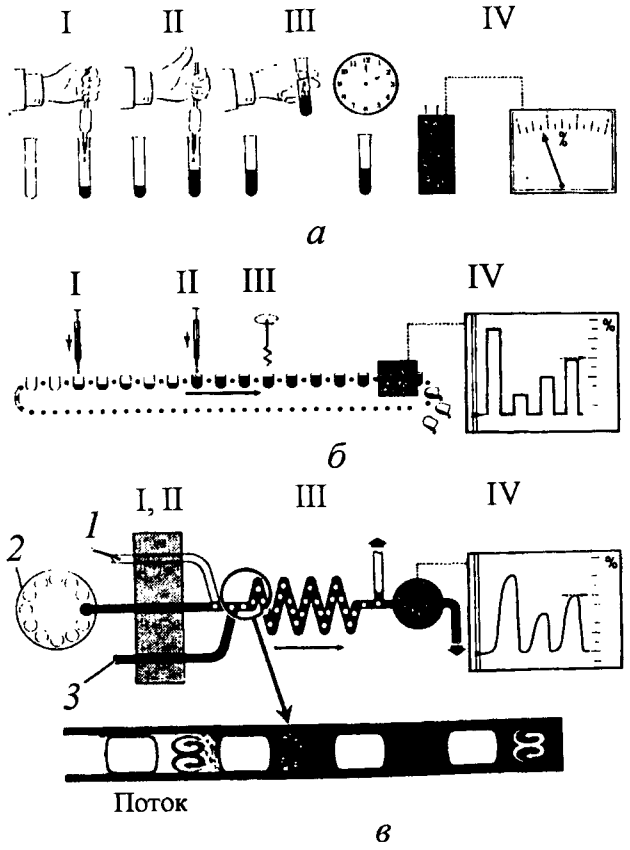


Рис. 16.1. Сравнение различных способов фотометрического определения: *а* — «ручной»; *б* — механизированная конвейерная схема; *в* — непрерывный проточный анализ в сегментированном потоке;
I — отбор пробы; *II* — добавление реагента; *III* — перемешивание и достижение равновесия; *IV* — измерение оптической плотности; *1* — воздух; *2* — пробоотборник; *3* — реагент

пользования механических и электронных устройств на всех этапах анализа. Говоря об *автоматизации*, имеют в виду передачу машине (компьютеру) функций контроля и управления (например, микропроцессорное управление сканированием спектра в современном спектрофотометре). Пример автоматизации — лабораторные роботы и лабораторные компьютерные системы, интегрирующие в единое целое разнородное оборудование.

Автоматический анализ базируется на несколько ином подходе. Если автоматизация и механизация относятся главным образом к отдельным стадиям аналитического цикла (пробоотбор, пробоподготовка, определение), то автоматический анализ подразумевает «вытеснение» человека из всего цикла (рис. 16.1, *б, в*). Для химика естественно отдельно разлагать образец, проводить необходимые реакции и выполнять определение (все это может происходить в разных помещениях и, во всяком случае, в разной посуде). Такой подход ограничивает рост производительности в массовом анализе однотипных объектов. При серийном анализе образцу было бы естественнее проходить все стадии сразу, с минимальными задержками и по возможности в минимальном рабочем пространстве. Этому требованию удовлетворяют схемы автоматического анализа.

Приведенная классификация достаточно условна и не является единственной. Так, учитывая различие в цели автоматизации, можно выделить автоматизацию лабораторного анализа и промышленного, заводского. В последнем случае часто говорят об автоматизированном технологическом контроле.

16.2. Лабораторные роботы

Примером последовательной автоматизации лабораторного анализа являются *лабораторные роботы*. Это относительно новое направление, развивающееся с начала 1980-х годов. Робот — «машина с человекоподобным поведением, которая частично или полностью выполняет функции человека при взаимодействии с внешним миром». В этом смысле почти любой современный аналитический прибор — робот. Однако под лабораторными роботами обычно понимают устройства иного типа, так называемые роботы-манипуляторы. Главная их особенность — наличие подвижной «механической руки», на конце которой находится «кисть», предназначенная для удерживания набора рабочих инструментов. Инструментом может быть микрошприц для ввода пробы в хроматограф; дозатор для отмеривания растворов в реакционный сосуд; приспособление для захвата химической посуды и т. п. Итак, основное отличие лабораторного робота от другого автоматизированного оборудования — *универсальность*, способность «подстраиваться» под разные задачи.

Обычно сам робот неподвижен, его располагают в центре рабочего пространства, а вокруг группируют все прочее оборудование. Робот, как правило, управляется командами (куда и насколько переместить «руку», что сделать), записанными на специальном языке программирования. Встроенный блок запоминает комаиды или непосредственно управляет работой при помощи компьютера. Последнее более перспективно — создается возможность «осмысленно» реагировать на изменение обстановки.

Преимущества, связанные с использованием лабораторных роботов, очевидны. Робот не ошибается или ошибается гораздо реже, чем человек. Качество его работы не снижается от утомления, у него не бывает «посторонних интересов». Робот может работать без присмотра человека в вечернее и ночное время, когда оборудование обычно простаивает. Он всегда (при надлежащем программировании) выполняет правила техники безопасности и облегчает работу с вредными или дурно пахнущими веществами и т. д. Возможность замены рабочих инструментов, в том числе на нестаидартные и самодельные, позволяет приспособить робот почти к любой аналитической методике, будь то пробоотбор, пробоподготовка или определение. Стыковка же с внешним компьютером обеспечивает обработку, хранение и даже интерпретацию результатов.

Перспективы развивающейся лабораторной робототехники, конечно, связаны с интегрированными системами, в которых робот играет роль лаборанта, а компьютер, при помощи алгоритмов хемометрики, моделирует рассуждение аналитика. Уже описано применение системы лабораторный робот — персональный компьютер для оптимизации аналитических методик. Один из примеров — фотометрическое определение фосфата по реакции образования молибденовой сини. В ходе работы компьютер исполнял программу симплекс-оптимизации (см. разд. 16.7) и периодически отдавал роботу команды на проведение анализа в новых условиях — менялись пропорции дозирования реагентов. Получив от робота зарегистрированное значение аналитического сигнала, компьютер находил следующую точку оптимизации, и весь цикл повторялся до тех пор, пока не был достигнут искомый максимум чувствительности определения.

Что делал в этом приборе робот? Он: 1) готовил раствор сравнения и измерял оптическую плотность; 2) дозировал растворы хромогенного реагента (молибдата аммония), восстановителя (гидразина) и серной кислоты (необходимой для создания среды) в реакционный сосуд — пробирку; 3) перемешивал, а иногда и нагревал пробирку; 4) переносил ее в кюветное отделение спектрофотометра, преобразовывал выходной аналоговый сигнал прибора в цифровое значение оптической плотности и передавал значение компьютеру.

Данный пример — достаточно экзотический, пока роботы применяются в основном при массовом анализе, и то в не очень уж значительном масштабе. Весьма перспективны системы, интегрирующие робототехнику с лабораторными информационными системами, LIMS. Еще один существенный момент в том, что роботы очень подходят при автоматизации процедур пробоотбора и пробоподготовки, разделения; выделения и концентрирования — т. е. как раз тех, которые не очень легко автоматизировать в проточном анализе, ориентированном на работу с растворами.

Так, в корпорации Parke-Davis Pharmaceutical Research (Анн Арбор, Мичиган, США) используется автоматическая система анализа биологических жидкостей на содержание лекарственных препаратов с применением «твердофазной» экстракции. Она включает в себя робот Zymate XP и специально изготовленную установку для автоматической экстракции. В той же фирме для фармацевтического анализа применяют автоматизированную систему пробоподготовки для ЯМР и масс-спектрометрии. Робот получает образцы (пробирки, снабженные идентификационным штриховым кодом) и обрабатывает их на основе указаний LIMS. В систему входит считыватель штрих-кода, устройство для перемещения, станция дозирования/пипетирования, станция измерения мутности и фильтрации. Растворы дозируются в пробирки для ЯМР или масс-спектрометра и помещаются в пробоотборник (autosampler) соответствующего прибора. Сами приборы также автоматизированы и работают по расписанию, задаваемому LIMS. Сбор и первичная обработка результатов проходят полностью без вмешательства человека. Файлы данных хранятся на сервере информационной системы и индексируются, образуя реляционную базу данных. В любой момент можно сделать запрос к этой базе и, например, просмотреть соответствующий спектр. В довершение, вся система построена на основе технологии ИНТЕРНЕТ (точнее, интранет) и потребитель аналитической информации получает результаты по электронной почте; можно также проверить состояние приборов или конкретных образцов при помощи стандартного браузера Netscape.

16.3. Автоматический анализ

Роботы хороши, если требуется решать много разнородных задач. При серийном же анализе незаменимы «конвейерные» схемы.

Дискретный автоматический анализ. «Конвейер» можно организовать по-разному. Это может быть прямой аналог промышленного конвейера — ленточный транспортер с несколькими остановочными пунктами, в которых пробы подвергаются нагреванию, химическим реакциям, концентрированию и т. д.; «путешествие» пробы заканчивается остановкой в детектирующем блоке. Такие системы, или дискретные автоматические анализаторы, например, фирмы «Дюпон», были распространены в клиническом анализе и характеризовались достаточно высокой производительностью. К их недостаткам следует отнести сложность и громоздкость используемых механических конструкций и ограниченный срок работоспособности. Кроме того, такие приборы предназначены для анализа образцов сходного состава и не являются универсальными. К настоящему времени такие системы полностью вытеснены более современными, которые и будут рассмотрены далее.

Проточный анализ. Более распространенная альтернатива дискретному автоматизированному анализу — проточный анализ. В этом случае пробы включают в поток жидкости-носителя (индифферентного или реагирующего с определяемыми компонентами). По ходу потока, без остановок, выполняются все необходимые операции (см. рис. 16.1, *в*). Это приводит к очень высокой производительности, до сотен проб в час. Закрытая проточная система также снижает риск потерь или загрязнения вещества. По способам ввода пробы и реагентов, скоростям потоков жидкостей проточные методы можно разделить на непрерывный проточный анализ с сегментированным потоком, группу проточно-инжекционных методов и электроинжекционный анализ (табл. 16.1).

Таблица 16.1. **Классификация и особенности проточных методов анализа**

Метод	Способ ввода	Способ уменьшения дисперсии
Непрерывный проточный анализ с сегментированным потоком	Непрерывное прокачивание анализируемого раствора и растворов реагентов	Сегментирование потока воздухом (реже другой жидкостью)
Инжекционные методы анализа:		
проточно-инжекционный анализ	Непрерывное прокачивание раствора реагента (реже анализируемого раствора), инжекция пробы (реже раствора реагента)	Достаточно быстрое движение по узким трубкам
последовательный инжекционный анализ и анализ с инжекцией частиц	Инжекция анализируемого раствора, растворов реагентов (суспензии сорбента)	Достаточно быстрое движение по узким трубкам
Электроинжекционный анализ	Электрокинетическая инжекция анализируемого раствора и раствора реагента	Однородность электроосмотического потока

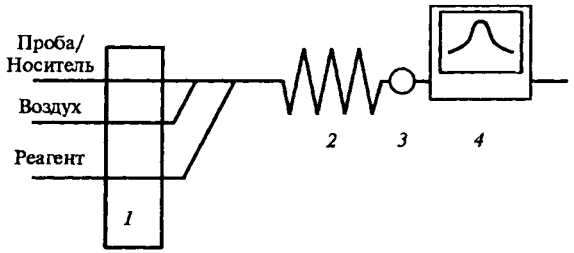


Рис. 16.2. Схема потокораспределительной системы для непрерывного проточного анализа с сегментированным потоком:

1 — перистальтический насос; *2* — смесительная спираль; *3* — устройство для удаления пузырьков; *4* — проточный детектор

Включение серии проб в один поток требует определенных предосторожностей: пробы не должны смешиваться, их сигналы не должны перекрываться. Существует два варианта решения этой проблемы: разбиение зон пробы воздухом или несмешивающейся с носителем жидкостью на отдельные сегменты; впрыскивание (инжекция малых порций пробы в поток быстро движущейся жидкости). Первый вариант является основой непрерывного проточного анализа с сегментированным потоком, второй — группы инжекционных методов.

Непрерывный проточный анализ. В НПА, предложенном А. Скеггсом, пробы и реактивы с постоянной скоростью непрерывно прокачиваются с помощью насоса по трубкам. Кроме того, через одну из трубок в систему подается воздух, который делит каждую пробу на ряд небольших, одинаковых по объему сегментов. Сегментированный поток сливается с потоками растворов нужных реактивов, смешивается с ними и после удаления пузырьков воздуха попадает в детектор (рис. 16.2). Достоинства такого подхода заключаются в высокой степени автоматизации, быстроте и производительности. Изготовленные по этому принципу автоанализаторы «Техникон» и «Контифло» широко использовались в практике лабораторного химического анализа, в том числе и в нашей стране.

В описанной схеме возможны изменения. Так, для сегментации потока иногда используют не газ, а несмешивающуюся с носителем жидкость; однако разбивание потока пузырьками воздуха остается наиболее распространенным. В середине 1980-х годов американской фирмой «Alpkem» был создан фотометрический детектор, позволяющий измерять оптическую плотность в сегментированном потоке жидкости без удаления пузырьков. Это послужило основой бурного развития НПА из-за резкого увеличения производительности анализа.

Инжекционные методы анализа. Лишь в 1975 г. вышла первая публикация, авторы которой (Я. Ружичка и И. Хансен) обратили внимание на

возможность проведения проточного анализа без сегментации (отдельные работы появлялись и раньше, но им не придавали существенного значения); это так называемый проточно-инжекционный анализ (ПИА). Родоначальники ПИА Я. Ружичка и И. Хансен определили предложенный ими прием химического анализа следующим образом: «метод, основанный на введении (инжекции) пробы жидкого анализированного образца в движущийся непрерывный поток подходящей жидкости. Зона инжектированной пробы транспортируется по направлению к детектору, который непрерывно регистрирует оптическую плотность, электродный потенциал или любой другой физический параметр, непрерывно изменяющийся при пропускании пробы через его проточную ячейку» и «прием, основанный на сочетании инжекции пробы, поддерживания контролируемой дисперсии (размывании зоны пробы) и строго постоянного времени пребывания».

Впоследствии авторы, по-видимому, уже лучше понимая огромные возможности предложенного подхода, дали другое, уточненное определение: «Метод анализа, основанный на получении иифорлации по градиенту концентрации определяемого вещества, полученного в результате его инжектирования в виде хорошо воспроизводимой зоны в несегментированный поток носителя». Ж. Фан так определили ПИА: «Прием нехроматографического проточного анализа, основанный на получении в термодинамически неравновесных условиях хорошо воспроизводимых зон пробы и реагента в непрерывном потоке».

Инжекционные методы в настоящее время активно развиваются: кроме ПИА предложены последовательный инжекционный анализ; последовательный анализ с инжекцией частиц; электроинжекционный анализ (см. табл. 16.1).

Все инжекционные методы основаны на следующих принципах: введение микропробы образца в ламинарный поток носителя; стабильное движение зоны образца в системе, сопровождающееся протеканием различных процессов (смешивания, химическое взаимодействие, сорбция, экстракция и т. д.); строгий контроль дисперсии (размывания и разбавления) введенного образца в процессе его движения; постоянство времени пребывания образца в системе; непрерывное в неравновесных условиях измерение аналитического сигнала.

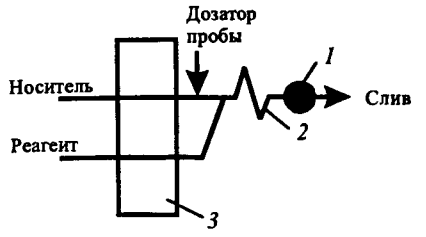


Рис. 16.3. Схема двухканальной потокораспределительной системы для ПИА:

1 — детектор; *2* — смесительная спираль; *3* — насос

Рассмотрим различные варианты инжекционных методов (см. табл. 16.1). Основные компоненты *двухканальной потокораспределительной системы для ПИА* могут быть проиллюстрированы схемой, приведенной на рис. 16.3. Растворы носителя и реагента по узким пластиковым трубкам непрерывно по-

даются с помощью насоса. Периодически в ламинарный поток носителя вводятся строго воспроизводимые микрообъемы анализируемой пробы. После ввода каждая микропроба, образующая сегмент в потоке носителя, двигается по направлению к непрерывно работающему детектору. При движении анализируемого раствора, заключенного в виде жидкой зоны (сегмента) в потоке носителя, образец частично разбавляется носителем, в потоке создается градиент концентрации образца. В некоторый момент поток носителя сливается с потоком раствора реагента, смешивается с ним в реакционной спирали, при этом компоненты пробы вступают в химическую реакцию. Объединенный поток проходит через ячейку детектора, непрерывно регистрирующего аналитический сигнал.

Преимущества ПИА по сравнению с его новыми вариантами, которые будут рассмотрены ниже, состоят: в хорошей проработке основ метода, доступности оборудования и простоте эксплуатации (определение может быть реализовано с помощью оборудования для ВЭЖХ), легкости реализации различных приемов для концентрирования и разделения веществ. К недостаткам следует отнести, в первую очередь, необходимость конструирования и отладки новой потокораспределительной системы для решения каждой аналитической задачи. При необходимости использования большого числа регентов системы для ПИА весьма громоздки, кроме того в таких случаях наблюдается значительное разбавление зоны пробы, что приводит к снижению чувствительности. Также весьма существенным недостатком является необходимость постоянного прокачивания реагентов, что приводит к их значительному расходу.

Последовательный инжекционный анализ был предложен Я. Ружичкой и Г. Маршал (1990) в качестве дальнейшего развития проточно-инжекционного анализа. Последовательный инжекционный анализ — это простой и удобный вариант проточного анализа. Гибкость подхода обеспечивается использованием многоходового крана, каждый порт которого обеспечивает выполнение различных операций: введение пробы, реагентов, стандартов, подключение различных детекторов и других устройств (рис. 16.4).

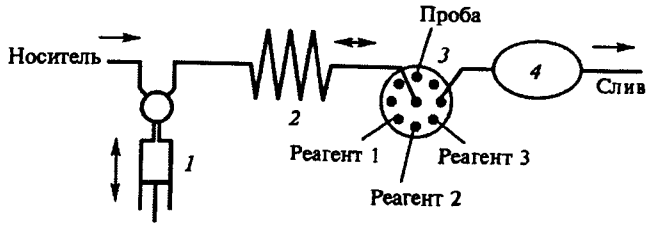


Рис. 16.4. Схема потокораспределительной системы для последовательно-инжекционного анализа:

1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — проточный детектор

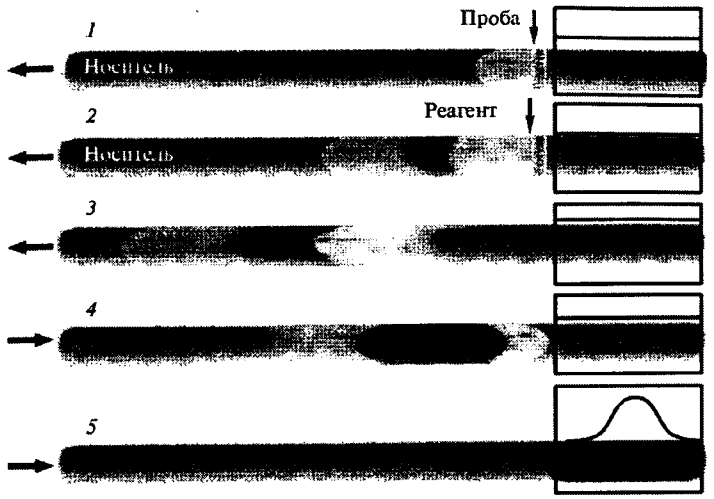


Рис. 16.5. Процессы, происходящие при последовательно-инжекционном анализе:

1 — инжекция пробы; *2* — инжекция реагента(ов); *3* — движение к «удерживающей» спирали; *4* — изменение направления движения; *5* — детектироваиие

Концепция основана на последовательной инжекции с помощью шприцевого насоса зон пробы анализируемого образца и реагентов в потокораспределительную систему. Последовательность вначале хорошо разделенных зон движется и попадает в «удерживающую» спираль. Затем многоходовой кран переключается на порт детектора, а шприцевой насос изменяет движение потока на противоположное. Зоны реагентов проходят друг сквозь друга и попадают в детектор, в котором регистрируется аналитический сигнал продукта химической реакции (рис.16.5).

Последовательный инжекционный анализ с возобновляемыми колонками (с инжекцией частиц) был предложен Я. Ружичкой (1994) как вариант дальнейшего развития проточных методов. Были разработаны специальные проточные ячейки, позволяющие проводить детектирование в гетерогенных системах.

Перед каждым определением в автоматизированном режиме ячейку заполняют частицами сорбента (d = 50—130 мкм), закачивая с помощью шприцевого насоса в потокораспределительную систему суспензию частиц (рис. 16.6). Затем так же как и в последовательном инжекционном анализе, в систему инжектируются проба и необходимые реагенты. После смешения подготовленная проба или продукт ее химической реакции с реагентом направляются в проточную ячейку детектора, где происходит взаимодействие с частицами сорбента, при этом детектор регистрирует

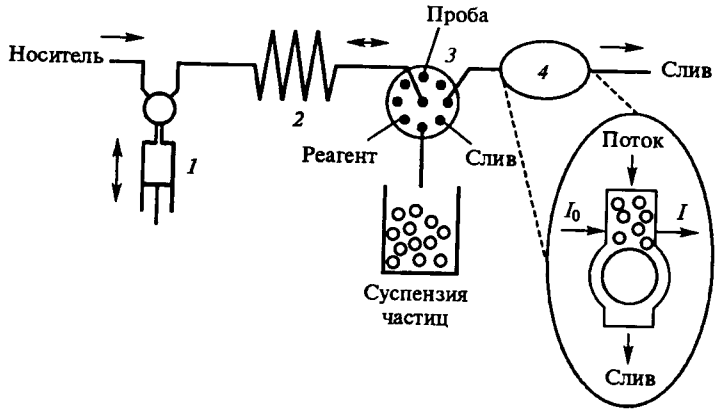


Рис. 16.6. Схема потокораспределительной схемы для последовательно-инжекционного анализа с возобновляемой колонкой (инжекция частиц):
1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — проточный детектор со специальной конструкцией ячейки

аналитический сигнал. Отработанные частицы сорбента удаляются из потокораспределительной системы. Таким образом удается в неравновесных условиях потока организовать сорбционное концентрирование и твердофазное детектирование, что приводит к значительному повышению чувствительности определения (рис. 16.7).

При реализации этих подходов сохраняются достоинства проточно-инжекционного анализа, такие как низкий расход пробы, высокая производительность, возможность осуществления различных химических реакций и процессов в неравновесных условиях потока. Однако есть и существенные достоинства. Главные из них — это универсальность и гибкость подхода и простота оборудования: одна и та же система (по сути дела пластиковая трубка) может быть использована для определения различных компонентов, для реализации различных химических реакций, в том числе и с участием большого числа необходимых реагентов. Для этого необходимо изменить лишь программу, управляющую работой прибора, и подключить с помощью многоходового крана дополнительные реагенты или узлы. Расход реагентов и сорбентов в последовательном инжекционном анализе и его варианте с инжекцией частиц минимален. Практическая реализация этих методов предполагает использование достаточно дорогого оборудования и специального программного обеспечения.

В рассмотренных методах, когда микрообъемы пробы вводятся в ламинарный поток носителя, предполагается, что химические реакции и физические процессы должны протекать достаточно быстро. Методы «остановленного потока» и «замкнутой спирали» позволяют увеличить время пребывания пробы в

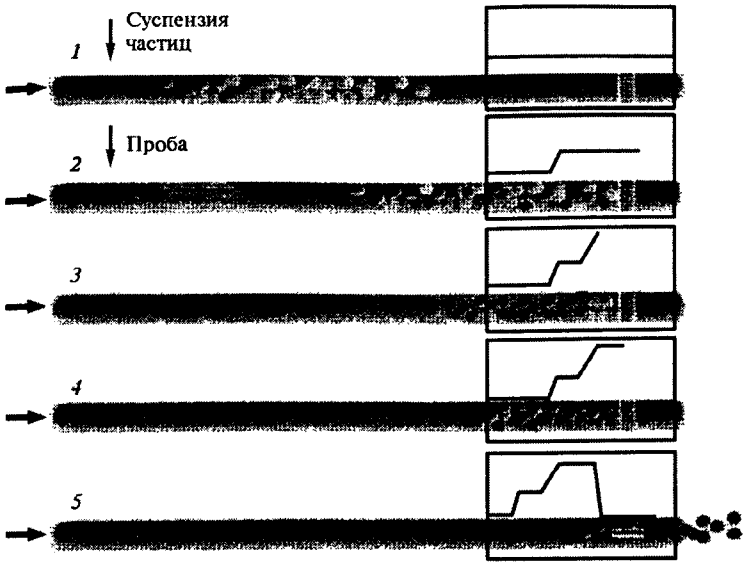


Рис. 16.7. Процессы, происходящие при последовательно-инжекционном анализе с возобновляемой колонкой (инжекция частиц):
1 — инжекция суспензии частиц; *2* — инжекция пробы (и, если необходимо, инжекция реагента); *3*, *4* — взаимодействие по пути к детектору; *5* — детектирование, очистка измерительной ячейки

проточной системе. При методе «остановленного потока», выбирая определенные момент и интервал остановки потока, можно задавать определенную скорость и время протекания химической реакции в течение этой остановки. Обычно поток останавливают, когда зона образца или ее часть находятся в смесительной спирали или реакторе, или в проточной ячейке детектора. В последнем случае детектор регистрирует приращение сигнала во времени, что позволяет не только повысить степень протекания реакции, но и оценить ее скорость. В методе «замкнутой спирали» поток циркулирует по замкнутому трубопроводу через детектор до полного равновесного смешивания пробы с реагентом, при этом детектор регистрирует серию аналитических сигналов, соответствующих изменению измеряемого параметра во времени.

К настоящему времени разработано большое число полностью автоматизированных систем для определения разнообразных неорганических и органических систем в различных объектах. Такие системы стабильно работают в автономном режиме под управлением компьютера. Системы пригодны для рутинного мониторинга, в том числе и контроля за содержанием токсичных и радиоактивных компонентов.

Электроинжекционный анализ. В.П. Андреевым (1993) был предложен новый вариант проточно-инжекционного анализа, названный электроинжекционным анализом (ЭИА). В ЭИА химическая реакция между определяемым компонентом и реагентом реализуется в капилляре, аналогичном используемому в капиллярном электрофорезе. Капилляр заполняется буферным раствором и в нем создается продольное электрическое поле. Определяемый компонент и реагент вводятся электрокинетически с противоположных концов капилляра. Их зоны движутся в капилляре навстречу друг другу, проходят друг сквозь друга и вступают в химическую реакцию. Продукт взаимодействия детектируется непосредственно в капилляре.

В ЭИА в отличие от инжекционных методов происходит полное смешение зон определяемого компонента и реагента, при этом размывание их зон и продукта реакции существенно меньше, что повышает чувствительность определения.

Другим важным преимуществом ЭИА перед инжекционными методами является одновременный электрофорез компонентов пробы: их разделение за счет различия в электрофоретических подвижностях компонентов. Это снижает влияние посторонних веществ и может быть полезно при проведении многокомпонентных определений. При реализации ЭИА нет необходимости использовать насосы, что определяет легкость реализации метода в микромасштабе.

Существенным ограничением практической реализации ЭИА, по сравнению с другими проточными методами, является то, что реагент, который вводится против электроосмотического потока, должен иметь электроосмотическую подвижность противоположного знака и большую по величине, чем электроосмотическая, подвижность буферного раствора.

Размывание (дисперсия) зон в инжекционных методах. Аналитический сигнал в инжекционных методах измеряется в неравновесных условиях, когда ни физические процессы разбавления пробы носителем, ни тем более химические реакции не завершаются. Получать хорошо воспроизводимые результаты позволяет строгий контроль времени пребывания пробы в системе и степени ее разбавления в потоке.

Наиболее важным физическим явлением при получении зон пробы и реагента в несегментированном потоке жидкости является их размывание в потоке носителя. Степень дисперсии вдоль зоны неодинакова. В двух крайних частях зоны на границах раздела с носителем она является результатом молекулярной диффузии и конвекции, а в центральной части — только конвекции. При этом дисперсия может проходить как в радиальном, так и в аксиальном направлениях. Это приводит к изменению концентрационных профилей зоны по мере ее продвижения в ламинарном потоке носителя (рис. 16.8). Общая дисперсия пика ($\sigma_{пика}$), определяющая форму пика, складывается из дисперсии образца в процессе его движения по трубкам ($\sigma_{тр}$), дисперсии при вводе пробы ($\sigma_{инж}$) и дисперсии в детекторе ($\sigma_{дет}$):

$$\sigma^2_{пика} = \sigma^2_{тр} + \sigma^2_{инж} + \sigma^2_{дет}.$$

Обычно вклад дисперсии при вводе пробы и дисперсии в детекторе невелик и основной причиной размывания пика является размывание зоны пробы в процессе ее движения в трубопроводе: $\sigma^2_{пика} = \sigma^2_{тр}$.

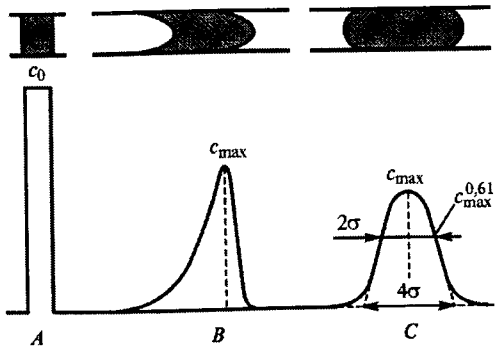


Рис. 16.8. Изменение концентрационного профиля зоны пробы в процессе ее движения

Для количественной оценки степени дисперсии Я. Ружичка и И. Хансен предложили использовать коэффициент дисперсии D, численно равный отношению начальной концентрации пробы (c_0) к концентрации, соответствующей какой-либо точке концентрационного профиля, чаще всего в точке максимума (c_{max}): $D = c_0/c_{max}$. Коэффициент дисперсии больше или равен 1.

Коэффициент дисперсии зависит от следующих экспериментальных параметров: объема инжектированной пробы; скорости движения потока носителя и соотношения скоростей потоков носителя и реагента; конструкционных особенностей потокораспределительной системы (длины и диаметра трубки, длины смесительных спиралей, наличия и конструкции твердофазных реакторов, например сорбционных колонок); вязкости жидкости и температуры.

Коэффициент дисперсии уменьшается с увеличением объема инжектированной пробы. Для большинства проточно-инжекционных систем объем инжектируемой пробы составляет 100—200 мкл. Длина и диаметр трубок, используемых для прокачивания растворов, существенно влияют на размывание зон. Обычно используют трубки с внутренним диаметром 0,35—0,9 мм, при этом их длина должна быть как можно меньше

Различают потокораспределительные системы с ограниченной, средней и большой дисперсией зон (табл. 16.2, рис. 16.9). Для обеспечения ограниченной дисперсии расстояние от инжектора до детектора должно быть минимальным. В таких системах дополнительные устройства, как правило, не используются и зона образца попадает в детектор практически не разбавленной.

Таблица 16.2. **Различная дисперсия зоны: особенности потокораспределительных систем и области их применения**

Дисперсия зоны	Значение коэффициента дисперсии	Особенности потокораспределительной системы	Область применения
Ограниченная	1—2	Минимальное расстояние между точкой инжекции и детектором	Кондуктометрические и потенциометрические измерения Автоматическая инжекция и спектрометрические анализаторы (ААС и АЭС-ИСП) Используется в биохимических системах, включая изучение живых клеток
Средняя	2—10	Минимальное расстояние между точкой инжекции и детектором. Включены смесительные спирали и точки ввода реагентов	Химическая дериватизация определяемого вещества для детектирования продуктов реакции
Большая	$10—1 \cdot 10^4$	Включены смесительные спирали. Инжектируется минимальный объем проб образца	Анализ концентрированных растворов

В потокораспределительных системах, предназначенных для осуществления различных химических реакций и процессов, как правило, наблюдается средняя дисперсия. В таких системах с увеличением объема инжектируемой пробы высота пика увеличивается до тех пор, пока не будет достигнуто стационарное состояние. Увеличение длины коммуникаций приводит к увеличению дисперсии; так, например, при скорости 15 мкл/мин увеличение длины трубки от 20 до 250 см, приводит к увеличению D от 2 до 8, и, следовательно, существенной потере чувствительности.

Потокораспределительные системы с большой дисперсией используются для анализа концентрированных растворов. Для обеспечения большой дисперсии инжектируют минимально возможный объем пробы.

Таким образом, если скорость потока достаточно велика, объем вводимой пробы достаточно мал и трубка очень тонкая, то можно выбрать условия, при которых пробы не будут смешиваться друг с другом, они будут перемешиваться только с той жидкостью, которая непрерывно течет по трубке. Возможность (нежелательная) смешения проб зависит от интервала времени между вводом последовательных проб и размывания зон этих проб на пути от входа до детектора. Частота ввода проб обычно лежит в некотором диапазоне, обеспечивающем желаемую производительность анализа. Дисперсия (размывание пробы) определяется в первую очередь гидродинамическими свойствами проточной системы. А эти свойства прямо связаны с геометрическими параметрами (длина, диаметр, форма) трубопроводов, реакторов и прочих элементов конструкции; существенны также скорости потоков, объемы проб и реагентов и некоторые другие характеристики. Варьируя эти параметры, можно добиться приемлемого размывания зон. Воспроизводимость сигнала обеспечивалась и без достижения стационарного, равновесного состояния в результате строгого постоянства условий анализа.

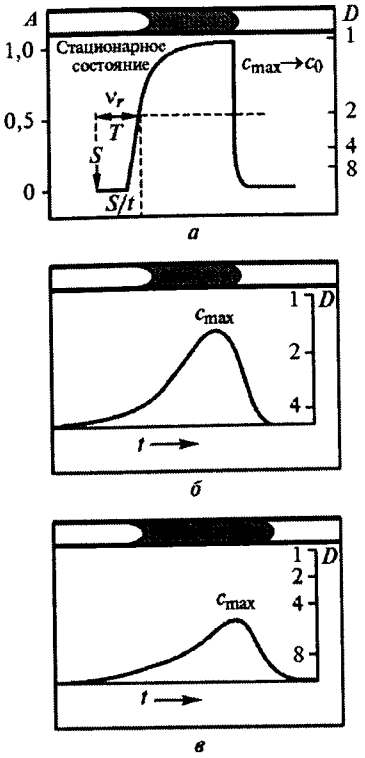


Рис. 16.9. Коицентрационные профили изменения коэффициента дисперсии (D) при ограниченной ($а$), средней ($б$) и большой ($в$) дисперсии

Подходы, лежащие в основе проточных методов анализа, позволяют автоматизировать практически все методы анализа, связанные с «мокрой» химией. Реализация этих методов обеспечивает высокую производительность анализов до 200 проб в час, при этом расходы пробы и реагентов на одно определение составляют 10—50 мкл. Работа в закрытой системе в автоматизированном режиме практически исключает контакт оператора с опасными (токсичными или радиоактивными) веществами и позволяет использовать реакции с неустойчивыми химическими соединениями. Строгое постоянство всех физических параметров систем дает возможность контролировать условия реакций. Минимизация ручного труда позволяет достичь высокой воспроизводимости результатов: значения относительного стандартного отклонения составляют 0,01—0,05.

Успех использования этих методов существенно зависит от выбора методики анализа и конструкции потокораспределительной системы. Из-за универсальности подхода проточные методы охватывают многие

сферы приложения от массового лабораторного анализа до создания систем автоматизированного контроля технологических процессов.

Приборы для ПА. Развитие ПА базируется как на успехах собственно аналитической химии, так и в значительной мере на достижениях аналитического приборостроения. Приборы для ПА позволяют осуществлять в потоке в автоматическом режиме многие операции химического анализа: отбор пробы, введение ее в поток носителя (реагента), физическую и химическую подготовку пробы, детектирование и запись сигнала, математическую обработку данных. Проточные системы обычно включают один или несколько насосов; устройство для отбора пробы и ее инжекции в движущийся поток жидкости; аналитический модуль, основу которого составляет потокораспределительная система — совокупность трубок, определенным образом соединенных между собой, с узлом ввода пробы и детектором, а также содержащая смесительные спирали, реакторы и другие устройства; детектор с проточной ячейкой. Функционирование проточных систем и сбор данных обеспечивает компьютер.

Наибольшее распространение получили многоканальные перистальтические насосы с рабочим давлением не более 0,1 МПа. Они могут обеспечить различную скорость в различных каналах системы за счет использования трубок с разным внутренним диаметром, они недороги и удобны в эксплуатации. Успех развития новых вариантов проточных методов анализа в значительной степени был связан с созданием надежных шприцевых насосов и многоходовых кранов. Для выполнения различных операций подготовки пробы непосредственно в потоке потокораспределительной системы включают смесительные (реакционные) спирали, химические реакторы различных типов (колонки с восстановителями или окислителями), иммобилизованными реагентами, в том числе ферментами, устройства для осуществления диализа, жидкостной экстракции, сорбционного разделения и концентрирования и прочих методов. Для интенсификации процессов и химических реакций используют водяные бани, устройства для УФ-облучения и микроволновые печи.

Для детектирования в ПА используют самые разнообразные оптические (спектрофотометрия, флуоресценция, пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) и электрохимические (амперометрия, ионометрия и инверсионная вольтамперометрия) методы анализа (табл. 16.3).

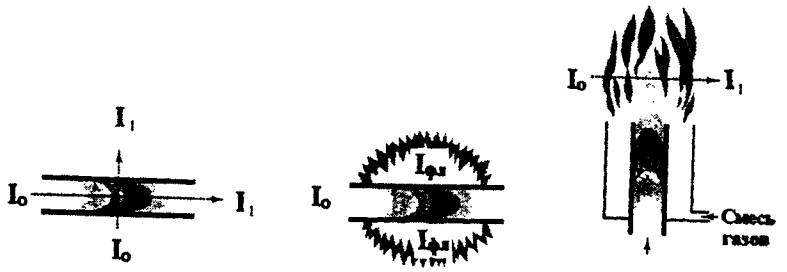
На выбор метода детектирования ПА не накладывает каких-либо принципиальных ограничений. К идеальному детектору в ПИА предъявляются следующие требования: быстродействие (время отклика не более 5 с); низкий шум и высокая чувствительность; воспроизводимость и стабильность отклика; линейная зависимость сигнала от концентрации образца; селективность; миниатюрность и простота конструкции. Полностью всем

этим требованиям не отвечает ни один из известных детекторов, и выбор метода детектирования зависит главным образом от аналитического назначения системы.

Таблица 16.3. **Способы детектирования в проточных методах анализа**

Метод	Способы детектирования
Непрерывный проточный анализ с сегментированным потоком	Спектрофотометрический, люминесцентный
Проточно-инжекционный анализ	Спектроскопические (спектрофотометрический, в том числе с использованием диодной линейки, люминесцентный, атомно-абсорбционный с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионный, в том числе и с индуктивно связанной плазмой) Электрохимические (ионометрический, кондуктометрический, вольтамперометрический)
Последовательный инжекционный анализ	Спектроскопические (спектрофотометрический, в том числе с использованием диодной линейки), ИК-спектроскопия, люминесцентный, атомно-абсорбционный с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионный, в том числе и с индуктивно связанной плазмой Электрохимические (ионометрический, кондуктометрический, вольтамперометрический) Радиохимический
Анализ с инжекцией частиц	Спектрофотометрический Люминесцентный Вольтамперометрический Радиохимический
Электроинжекционный анализ	Спектрофотометрический

Оптические детекторы. Для селективного определения различных веществ можно применять фотометрические детекторы. Обычно перед детектированием в потоке проводят реакцию определяемого компонента с одним или несколькими реагентами, приводящую к образованию окрашенных соединений. Типичная проточная кювета имеет объем 8—40 мкл и длину оптического пути 10 мм. При этом луч света может проходить через кювету как в аксиальном, так и в радиальном направлениях. Первый вариант предпочтительнее и используется чаще (рис. 16.10, *а*).

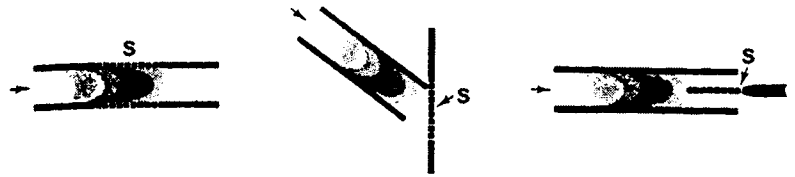


а *б* *в*

Рис. 16.10. Прииципиальиая схема оптического детектирования в потоке: *а* — спектрофотометрическое; *б* — флуориметрическое; *в* — пламеиное атомно-абсорбционное; I_0 — падающее излучение; I_1 — прошедшее излучение; $I_{фл}$ — излучеиие флуоресценции

Описано применение одно- и двухлучевых фотометров, но наибольший интерес представляют детекторы на основе фотодиодной линейки. Для высокочувствительного определения органических веществ, в том числе биологически активных, часто используют флуоресцентные детекторы. Интенсивность люминесценции измеряется под прямым углом к направлению движения потока (рис. 16.10, *б*). Для определения неорганических соединений часто используют ПИА в сочетании с пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией (рис. 16.10, *в*) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой. Такое сочетание позволяет расширить область применения и улучшить метрологические характеристики (воспроизводимость и правильность) таких спектрометрических определений. Разработаны специальные проточные ячейки для твердофазно-спектрографического детектирования в варианте последовательного анализа с инжекцией частиц.

Электрохимические детекторы. Доля электрохимических методов детектирования в ПИА возрастает из-за достаточной простоты и надежности конструкции электрохимических детекторов, их быстродействия и широкого диапазона определяемых содержаний. Наибольшее распространение получили проточно-инжекционная вольтамперометрия, амперометрия и особенно ионометрия. Возможно использование электрохимических ячеек различной конструкции: когда сенсорный слой является частью трубопровода (рис. 16.11, *а*); каскадного типа с чувствительной «отражающей стенкой» (рис. 16.11, *б*) и с проволочным электродом (рис. 16.11, *в*). Возможность проведения операций пробоподготовки в процессе непрерывного движения зоны образца к детектору — одно из важнейших достоинств. Для повышения чувствительности и селективно-



а *б* *в*

Рис. 16.11. Принципиальная схема электрохимического детектированиа в потоке (S — чувствительный слой):
а — чувствительиый слой является частью трубопровода; *б* — ячейки каскадного типа; *в* — ячейки с проволочным сенсором

сти определения веществ в потоке реализованы различные методы концентрирования и разделения. Их классификация по природе фаз, между которыми происходит массообмен, приведена в табл. 16.4.

Таблица 16.4. **Классификация методов (приемов) разделения и концентрнрования, используемых в проточиых методах анализа**

Фазы, между которыми происходит массоперенос	Метод (прием) коицентрироваиия/разделеиия	Проточиый метод аиализа
Жидкость—газ	Газовая диффузия; генерация гидридов; геиерация холодиого пара	Непрерывиый проточиый аиализ с сегментироваииым потоком Проточно-инжекциониый аиализ, последовательный инжекциоиный аиализ
Жидкость—жидкость	Жидкостная экстракция; диализ	Непрерывный проточиый аиализ с сегментированиым потоком Проточио-иижекционный аиализ, последовательный иижекционный анализ
Жидкость—твердое тело	Осаждение—соосаждеиие-раствореиие; сорбция; твердофазиая экстракция; осуществлеиие гетерогеиных реакций (окисления—восстаиовлеиия; комплексообразования; фермеитных и иммунологических)	Непрерывиый проточиый анализ с сегментироваииым потоком Проточио-иижекционный анализ, последовательиый инжекционный аиализ, анализ с инжекцией частиц

В целом приборы для ПИА не отличаются особой сложностью. Системы для проточно-инжекционного анализа часто монтируют на базе имеющегося в лаборатории серийного оборудования. Роль компьютерной техники в проточных методах анализа чрезвычайно важна в связи с необходимостью строго контролировать все параметры системы, координировать работу отдельных блоков.

Реализация современных вариантов проточных методов — последовательного инжекционного анализа и последовательного анализа с инжекцией частиц — требует специального фирменного оборудования и программного обеспечения.

В настоящее время лидером в производстве приборов для проточных методов анализа, включая современные варианты, является FIAlab Instr. Inc., США; оборудование для проточно-инжекционного анализа выпускается и в России.

16.4. Автоматизированный лабораторный анализ

В настоящее время проточно-инжекционный аиализ и последовательный инжекционный анализ широко используются для автоматизации лабораторного анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, биохимических и медицинских объектов. Разработаны потокораспределительные системы для определения иеорганических (иоиов металлов, включая радоактивиые, анионов) и органических соединений в речных, морских и сточных водах, атмосферных осадках, почвах и донных отложениях. Большое внимание уделяется автоматизации анализа питьевой воды, пищевых продуктов и напитков. В этих объектах определяют органические соединения (аминокислоты, органические кислоты, сахара), а также ионы металлов и иеорганические анионы. Значительный интерес представляет автоматизация анализа фармацевтических препаратов и биохимических образцов. Предложены потокораспределительные системы для оцеики качества фармацевтических препаратов различных классов, сульфаниламидов, анальгетиков, витаминов и др. Известны примеры проведения стереоспецифичного анализа. Разнообразие способов определения неорганических и органических соединений определяется разнообразием возможных способов детектирования и способов разделения и концентрирования. Приведенные ниже примеры потокораспределительных систем это демонстрируют. Сравнение потокораспределительных систем для проточно-инжекционного и последовательиого инжекционного анализа показывает универсальность последних.

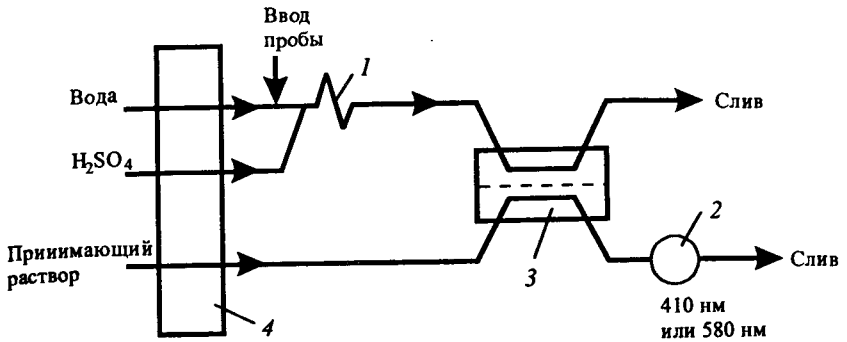


Рис. 16.12. Схема потокораспределительной системы для определения диоксида углерода в крови, включающая газодиффузиониое разделение:

1 — смесительная спираль; *2* — фотометрический детектор; *3* — мембранный сепаратор; *4* — насос

Для определения растворенных газов и газообразующих веществ в проточио-инжекционных методах часто используют газовую диффузию. Для этого в потокораспределительные системы включают проточные ячейки различных конструкций, включающие газопроницаемые мембраны. Анализ в таких системах основан иа том, что газ, содержащийся в анализируемой пробе (O_2, Cl_2) или образующийся в результате химической реакции прямо в потоке (SO_2, CO_2, HCN, NH_3, SbH_3, BiH_3, TeH_4) диффундирует из донорного потока через газопроницаемую мембрану в поток-приемник с последующим детектироваиием методами ААС, фотометрии, потенциометрии, амперометрии, кондуктометрии и хемилюминесценции. На рис. 16.12 приведена схема потокораспределительной системы для фотометрического определения содержания диоксида углерода в крови. Проба крови инжектируется в поток носителя, встречается с потоком 0,2 М серной кислоты и после прохождения смесительиой спирали попадает в газодиффузионный сепаратор. По мере движения в нем диоксид углерода диффундирует в поток-приемник — буферный раствор, содержащий кислотно-основный индикатор. Измеиение окраски индикатора регистрируется фотометрически с помощью проточного фотометра. Содержание диоксида углерода определяется по высоте пика по заранее построенному градуировочному графику. Производительность составляет 90 проб/ч.

Автоматизированное последовательно-инжекционное определение ионов аммония в объектах окружающей среды основано на сочетании газодиффузионного разделения со спектрофотометрическим детектированием: 75 мкл пробы и 100 мкл 0,01 М раствора гидроксида иатрия по-

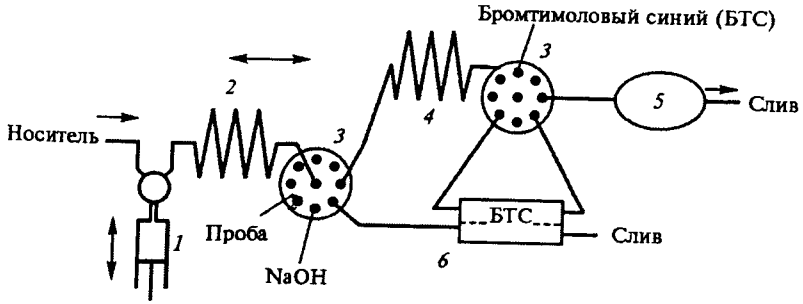


Рис. 16.13. Схема для последовательно-инжекционного определения нонов аммония, включающая газодиффузионное разделение и спектрофотометрическое детектирование:

1 — шприцевой насос; *2* —удержнвающая спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — реакционная спираль; *5* — спектрофотометрический детектор; *6* — газоднффузнонный сепаратор

следовательно впрыскиваются в поток носителя — воды и транспортируются в удерживающую спираль. Затем направление потока меняется на противоположное, при этом зона образца смешивается с гидроксидом натрия, в результате чего генерируется газообразный аммиак. Поток проходит через газодиффузионный сепаратор-ячейку, в котором газообразный аммиак диффундирует через гидрофобную пористую мембрану из потока-донора в поток-приемник, представляющий собой раствор кислотно-основного индикатора — бромтимолового синего. Непрерывно работающий спектрофотометрический детектор регистрирует оптическую плотность выходящего из газодиффузионного сепаратора потока. Содержание ионов аммония определяется по высоте пика по заранее построенному градуировочному графику (рис. 16.13).

Для определения мышьяка, сурьмы, висмута, теллура и германия в потоке часто используется химическая генерация их гидридов, например в результате взаимодействия с тетрагидроборатом натрия. Образовавшиеся гидриды после газодиффузионного отделения от потока детектируются атомно-абсорбционно.

Автоматизированное последовательно-инжекционное определение ртути(II) в морепродуктах и морских донных отложениях основано на on-line генерации «холодного» пара ртути и атомно-абсорбционного детектировании. Была использована off-line пробоподготовка в микроволновой печи. После заполнения потокораспределительной системы носителем в нее последовательно инжектируются образец и раствор хлорида олова(II) в соляной кислоте и направляются в удерживающую спираль. После этого направление движения изменяется на противоположное, зоны движут-

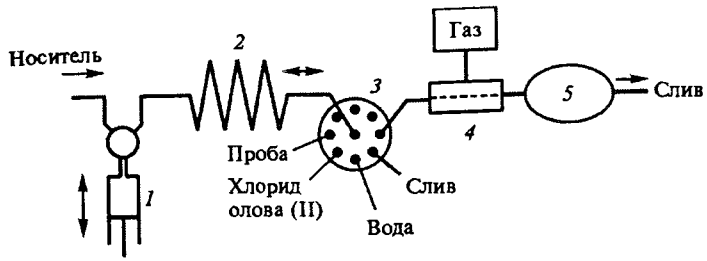


Рис. 16.14. Схема потокораспределительной системы для последовательно-инжекционного определения ртути(II) в морепродуктах и морских донных отложениях, включающей генерацию «холодного» пара и атомно-абсорбционное детектирование:

1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — газодиффузионный сепаратор; *5* — атомно-абсорбционный детектор

ся по направлению к детектору, проходят газодиффузиониый сепаратор, в котором пары ртути вымываются потоком газообразного азота для детектирования в атомно-абсорбционном детекторе. Диапазон определяемых содержаний 2—50 мкг/л, производительность 30 проб/ч. Концентрация ртути(II) определяется по высоте пика по заранее построенному градуировочному графику (рис. 16.14).

При проточно-инжекционном определении различных веществ достаточно часто в потоке осуществляют жидкостную экстракцию в сочетании с фотометрическим, флуориметрическим и хемилюминесцентным детектированием. Для проведения экстракции в потоке в потокораспределительные системы включают: сегменторы для введения органической фазы, экстракционные спирали и фазовые сепараторы. Хорошо зарекомендовали себя мембранные фазовые сепараторы сэндвичевого типа. В качестве примера рассмотрим потокораспределительную систему для экстракционно-фотометрического определения анионных ПАВ в варианте проточно-инжекционного анализа (рис. 16.15). Проба инжектируется в водный поток носителя, встречается с потоком метиленового голубого и сегментируется потоком органической фазы — 1,2-дихлорбензола. Экстракция ионного ассоциата анионного ПАВ с метиленовым голубым в органическую фазу происходит во время движения потока в экстракционной спирали. Оптическая плотность органической фазы измеряется после ее отделения от водной фазы в мембранном сепараторе. Содержание ПАВ определяется по высоте пика по заранее построенному градуировочному графику. Производительность — 20 проб/ч. Описаны системы, включающие жидкостную экстракцию в потоке для определения тяжелых металлов, анионов, аминов, кофеина и кодеина.

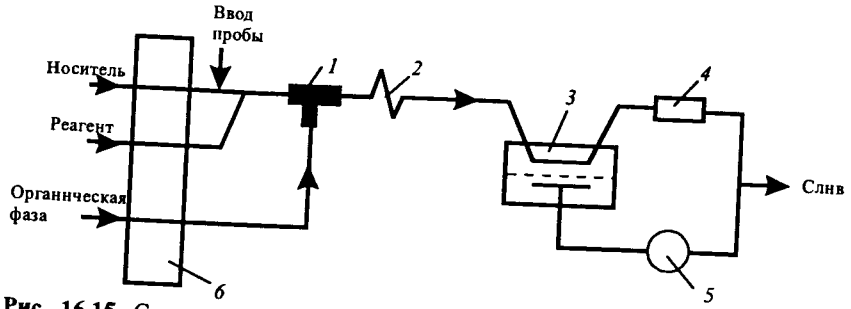


Рис. 16.15. Схема потокораспределительной системы для проточно-инжекционного определения ПАВ, включающая экстракционное выделение:
1 — сегментор; *2* — экстракционная спираль; *3* — сепаратор; *4* — резистор; *5* — фотометрический детектор; *6* — насос

Автоматическая система для последовательно-инжекционного определения нитрофенолов в воде включает on-line жидкость-жидкостную экстракцию фенолов, их реэкстрацию щелочным раствором и спектрофотометрическое детектирование с помощью фотодиодной линейки (рис. 16.16). Для формирования пленки органической фазы на внутренних стенках экстракционной спирали (общей 3,5 м) через нее пропускают 75 мкл смеси хлорбутана с 1-октанолом (66 : 34 по об.). Затем в систему инжектируется анализируемый образец, при его движении в экстракционной спирали нитрофенолы экстрагируются тонкой пленкой органической фазы. После этого при прохождении раствора гидроксида натрия происходит реэкстракция фенолов, которые затем детектируются в спектрофотометрическом детекторе с фотодиодной линейкой. Концентрация нитрофенолов определяется по высоте пика по заранее построенному градуировочному графику. После чего система промывается смесью ацетонитрила и воды (90:10 по об.). Система рекомендована для определения фенолов в сложных смесях, раздельное определение 0,4—4,6 мг/л 2-нитрофенола, 0,6—11,2 мг/л 3-нитрофенола, 55,6—938 мг/л 4-нитрофенола при их совместном присутствии можно провести с производительностью четыре пробы в час.

Для повышения чувствительности и селективности определения многих компонентов в потоке часто применяют гетерогенные реакции, в том числе *сорбционное концентрирование и разделение*. Для этого в потоко-распределительные системы включают один или несколько твердофазных реакторов, например сорбционных колонок. Реактор обычно располагают сразу после инжектора для введения пробы (рис. 16.17). В варианте последовательного инжекционного анализа сорбционное распределение и концентрирование проводят не только на стационарных сорбционных колонках, но и с помощью «возобновляемых» колонок в варианте инжекции частиц. Для детектирования содержания определяемых компонентов

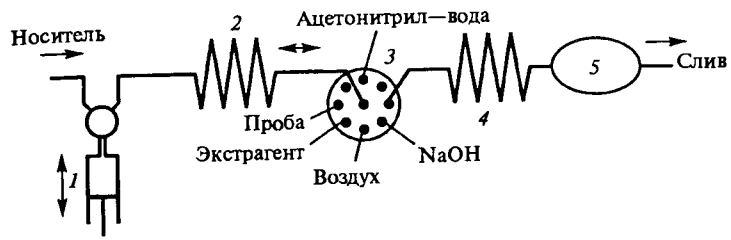


Рис. 16.16. Схема потокораспределнтельной системы для автоматизированного последовательно-инжекционного определения нитрофенолов в воде, включающей жидкость-жидкостную экстракцию и спектрофотометрическое детектирование:
1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — миогоходовой кран; *4* — экстракционная спираль; *5* — спектрофотометрический детектор

в таких потокораспределительных системах применяют атомно-абсорбционную спектроскопию с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связаниой плазмой, спектрофотометрию, люминесценцию в различных вариантах, электрохимическое детектирование. При осуществлении сорбционного разделения и концентрирования в качестве сорбентов используют ионообменники, хелатообразующие сорбенты и силикагели с C_{18}.

Для решения многих проблем, связанных с определением следов ионов металлов в различных объектах, идеальным оказалось сочетание твердофазной экстракции с атомно-абсорбционным определением с электротермической атомизацией. Для этого в потокораспределительную систему включают сорбционные микроколонки (часто конической формы), заполненные силикагелем, содержащим группы C_{18}. К анализируемой пробе добавляют комплексообразующий реагент, например диэтилдитиокарбаминат натрия, после чего образовавшиеся диэтилдитиокарбаминаты определяемых ионов металлов удерживаются на колонке, заполненной силикагелем. Этот процесс часто называют твердофазной экстракцией.

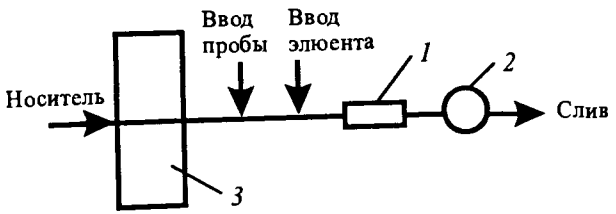


Рис. 16.17. Схема потокораспределительной системы для проточно-инжекционного определения, включающая сорбционное концентрирование:
1 — колонка; *2* — атомно-абсорбционный спектрометр; *3* — насос

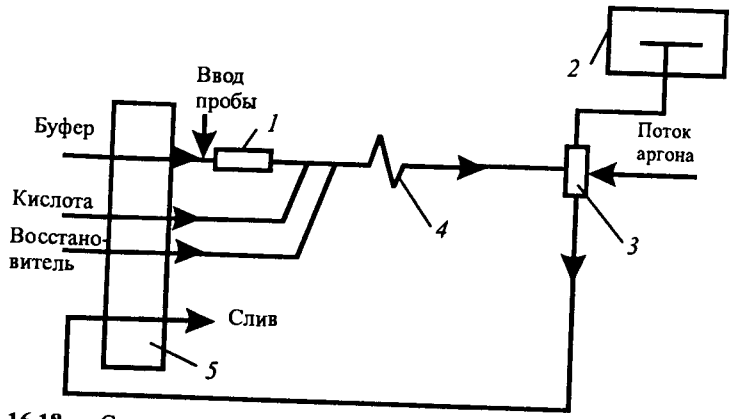


Рис. 16.18. Схема потокораспределительной системы для проточно-инжекционного определения селена и мышьяка, включающая генерацию гидридов и сорбционное отделение мешающих нонов металлов:
1 — колонка; *2* — атомно-абсорбционный спектрометр; *3* — мембранный сепаратор; *4* — смесительная спираль; *5* — насос

Затем сорбированные комплексы элюируются малым количеством этанола (40—70 мкл) и поступают в графитовую кювету атомно-абсорбционного спектрометра и регистрируются. Содержание металлов определяется по высоте пиков по заранее построенным градуировочным графикам.

Включение сорбционных колонок в потокораспределительные системы позволяет устранить мешающие компоненты. Так, для устранения мешающего влияния меди(II) при атомно-абсорбционном определении селена и мышьяка, после генерации их гидридов в потоке, в систему включена колонка, заполненная ионообменником (рис. 16.18).

Последовательно-инжекционный анализ с возобновляемыми колонками используют, например, для определения радиоактивных элементов в ядерных отходах. При каждом определении в систему инжектируются строго воспроизводимые объемы частиц селективного сорбента и затем в специальных ячейках детектируют их радиоактивность. Разработана автоматизированная система для контроля за хранением ядерных отходов (рис. 16.19). После заполнения системы носителем в нее последовательно инжектируются анализируемый образец и азотная кислота и направляются в удерживающую спираль, затем направление движения потока изменяется на противоположное. Подкисленная проба проходит через сорбционную миниколонку, содержащую полимерный сорбент, модифицированный дибутилциклогексано-18-краун-6, в этих условиях ^{90}Sr отделяется от ^{90}Y, ^{137}Cs и других радиоизотопов, которые направляются в слив. Затем ^{90}Sr элюируется водой, смешивается с раствором сцинциллятора, после

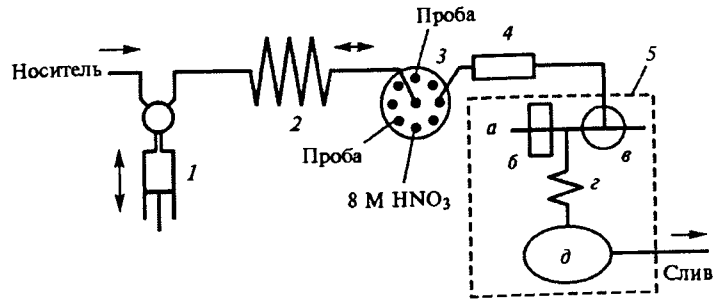


Рис. 16.19. Схема потокораспределительной системы для последовательно-инжекционного определения ^{90}Sr в ядерных отходах, включающей on-line концентрирование и сцинцилляционное детектирование радиоактивности:
1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — микроколонка, содержащая полимерный сорбент, модифицированный краун-эфиром; *5* — проточная система для детектирования радиоактивности (*а* — трубка для подачи раствора сцинциллятора; *б* — перистальтический насос; *в* — распределительный кран; *г* — смесительная спираль; *д* — счетчик радиоактивности)

чего в проточном счетчике измеряется радиоактивность. Для обеспечения продолжительного времени счета, а следовательно, высокой чувствительности определения, система функционирует с остановкой потока. Для анализа образца требуется 40 мин. Определение характеризуется высокой точностью, требуется минимальный объем пробы (100 мкл), образуется минимальное количество сливов, в результате полной автоматизации и исключения ручного труда обеспечивается высокая безопасность персонала.

Метод был использован также для определения теофиллина в фармацевтических препаратах.

Для on-line сорбционного разделения органических кислот и сахаров использованы анионообменные сорбционные диски (диаметр 16 мм; толщина 3 мм), содержащие четвертичные аминогруппы. После инжекции образец, содержащий лимонную, малеиновую и винную кислоты, а также глюкозу, фруктозу и сахарозу, проходит через сорбционный картридж. Органические кислоты сорбируются, а сахара детектируются. Затем в систему инжектируется элюент — буферный раствор с pH 8,5, органические кислоты элюируются и детектируются. Коэффициент концентрирования органических кислот в зависимости от объема инжектируемой пробы составил 6—20. Специальное программное обеспечение позволяет проводить анализ сложных смесей. Воспроизводимость определений составляет 0,04—0,05 (рис. 16.20).

Для определения анионов, органических соединений и солей металлов атомно-абсорбционное детектирование используют в сочетании с проведением в потоке реакций осаждения (соосаждения). В качестве

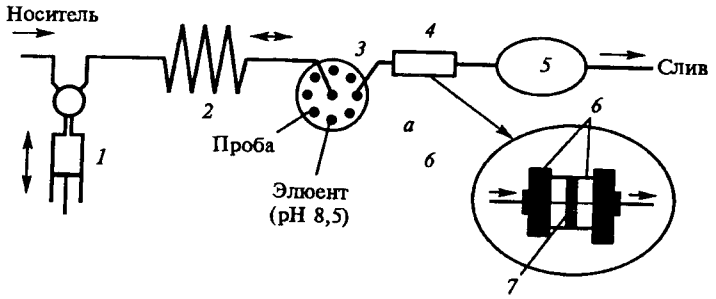


Рис. 16.20. Схема потокораспределительной системы для последовательно-нжекционного определения органнческих кислот (лнмонной, малеиновой, винной) и сахаров (глюкозы, фруктозы и сахарозы) в сухнх соках, включающей on-line сорбционное концентрирование и ИК-спектроскопическое детектированне с преобразованием Фурье:

1 — шпрнцевой насос; *2* — «удерживающая» спнраль; *3* — многоходовой кран; *4* — сорбционный картридж; *5* — ИК спектрометр с преобразованием Фурье; *6* — уплотняющие прокладки; *7* — сорбционный диск

примера рассмотрим потокораспределительную систему для определения хлорид- и иодид-ионов (рис. 16.21). Галогенид-ионы осаждаются в результате добавления ионов серебра. Осадки собираются на фильтре, при этом регистрируется отрицательный пик, образовавшийся в результате уменьшения концентрации серебра, отвечающий общему содержанию галогенидов. Затем хлорид серебра селективно растворяется в растворе аммиака. Детектор при этом регистрирует положительный пик, высота которого пропорциональна содержанию хлорида. Концентрацию анионов определяют по высоте пиков по заранее построенным градуировочным графикам. Рассмотренная потокораспределительная система иллюстрирует возможность одновременного определения двух компонентов в одной пробе.

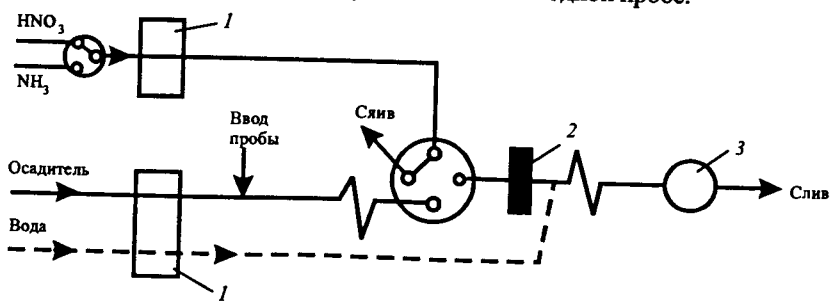


Рис. 16.21. Схема потокораспределительной снстемы для проточно-инжекцнонного определения хлорида н иодида, включающая осаждение—растворение малорастворимых соединений:

1 — насос; *2* — фильтр; *3* — атомно-абсорбцнонный спектрометр

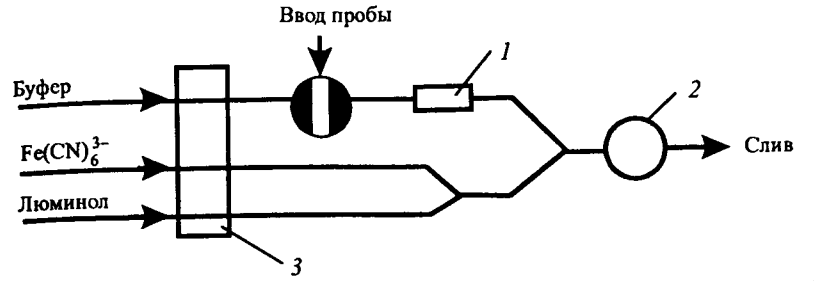
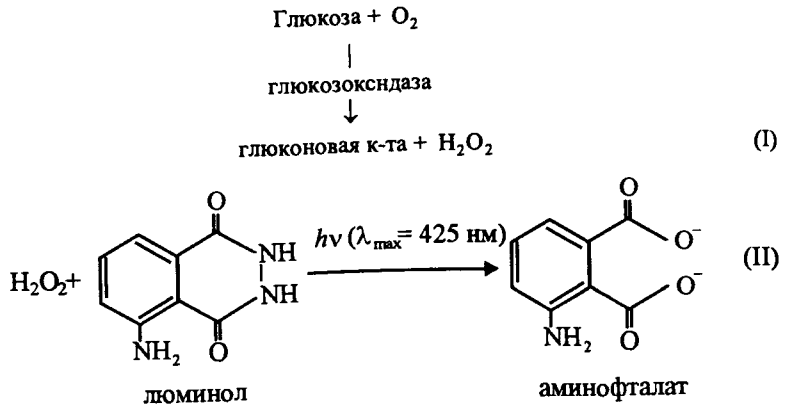


Рис. 16.22. Схема потокораспределительной системы для проточно-инжекционного определения глюкозы:

1 — фермеитный реактор; *2* — флуоресцентный детектор; *3* — насос

При анализе биологических объектов и фармацевтических препаратов в потокораспределительные системы часто включают ферментные и иммунологические реакторы. Ферментные реакторы содержат иммобилизованные ферменты. Иммунологические реакторы предназначены для детектирования реакций, основанных на взаимодействии антиген—антитело. Ферментные и иммунологические реакторы с успехом применяются при решении задач в сочетании с различными оптическими и электрохимическими детекторами. Рассмотрим схему потокораспределительной системы для проточно-инжекционного определения глюкозы (рис. 16.22). Система включает энзимный реактор, содержащий иммобилизованную глюкозоксидазу. Заметим, что применение в потоке оксидаз обусловливает возможность использования хемилюминесцентного детектирования. Дело в том, что при использовании этих энзимов продуктом реакции является пероксид водорода (реакция I), вступающий в реакцию с люминолом (реакция II), сопровождающуюся возникновением люминесцентного излучения.



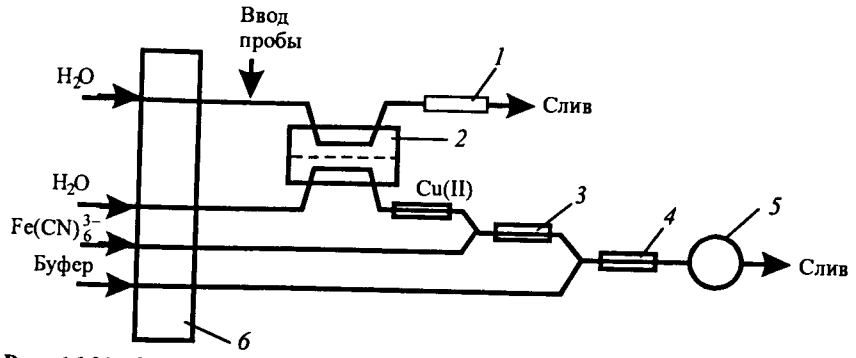


Рис. 16.23. Схема потокораспределительной системы для амперометрического определения галактозы в биологических жидкостях:
1 — резистор; *2* — диализатор; *3* — ферментиый реактор, содержащий иммобилизованную галактозоксидазу; *4* — ферментиый реактор, содержащий иммобилизоваиную пероксидазу; *5* — амперометрический детектор; *6* — насос

Для анализа биологических образцов предложены потокораспределительные системы, включающие несколько ферментных реакторов. На рис. 16.23 приведена схема системы для амперометрического определения галактозы в биологических жидкостях. Система содержит диализатор, окислительно-восстановительный реактор для устранения мешающего влияния аскорбиновой кислоты и два ферментных реактора, содержащих соответственно первый — нммобилизованную галактозоксидазу, второй — иммобилизованную пероксидазу.

В проточных методах для амперометрического детектирования глюкозы, этанола, аминокислот и других соединений используют модифицированные ферментами электроды, в том числе угольно-пастовые. Предложена система для последовательно-инжекционного стереоспецифичного определения биохимически активного соединения 5-каптоприла в фармацевтических препаратах. После заполнения потокораспределительной системы носителем в нее последовательно инжектируются фосфатный буферный раствор и аналнзируемый образец. Зоны проходят «удерживающую» спираль. После этого направление потока меняется на противоположное, зоны реагентов смешиваются в реакционной спирали и направляются в амперометрический детектор, где регистрируется сигнал. Индикаторным электродом служит угольный пастовый электрод, модифицированный ферментом — *L*-аминокислотной оксидазой. Производительность 80 проб в час.

16.5. Автоматизированный контроль технологических процессов

Преимущества автоматизации особенно очевидны. Она не только повышает производительность труда, но и влияет на качество готовой продукции. Высокая экспрессность автоматизированного анализа позволяет оперативно реагировать на изменение состава сырья или промежуточных продуктов, точнее выдерживать технологический режим. Положительно сказывается и повышение точности анализа при автоматизации.

Задачи контроля технологи привыкли решать, наблюдая за такими параметрами процесса, как температура реакционной смеси или давление в реакторе, вязкость или плотность растворов и т. д. Использовали, конечно, и прямой химический анализ. Но лишь с появлением высокоавтоматизированных инструментальных методов стало возможным следить за изменением химического состава в ходе технологического процесса. Пример — применение многоканальных оптических и рентгеновских квантометров в черной и цветной металлургии.

Высокой степенью автоматизации анализа характеризуются собственно химические производства — нефтехимия, тяжелый органический синтез. Действительно, анализ газов или жидких сред легче поддается автоматизации, чем определение состава твердых образцов. Автоматическое устройство часто размещают прямо «на потоке», контролируя состав в ключевых точках процесса превращения сырья в продукцию. Поскольку из технологических регламентов известно, что, на фоне чего и в каких примерно количествах нужно определять, приборы нередко упрощают, «усекая» потенциальные аналитические возможности, тем самым облегчая автоматизацию оставшихся функций и удешевляя анализ. Так, в промышленности хроматографы служат анализаторами, автоматически получающими и интерпретирующими данные. Среди всех анализаторов их доля составляет около 20%; нередко их оснащают собственным компьютером и ориентируют на специфику конкретного производства. Обычно анализаторы включают и в общую управляющую систему производства; при этом автоматизируется уже не только анализ, но и принятие решений. Головной компьютер, получив данные анализа и заметив выход того или иного параметра состава за регламентированные границы, способен предпринять корректирующие действия. Такого рода системы, базирующиеся в значительной мере именно на использовании газовых хроматографов, широко применяются на предприятиях нефтепереработки, синтеза полимеров и т. п.

Анализ газов вообще хорошо автоматизирован. Так, состав воздуха в шахтах контролируют с помощью газоанализаторов (наиболее важно определять содержание метана, которое служит индикатором взрывоопас-

ности). Существуют газоанализаторы для определения O_2, H_2, CO и других компонентов.

Интересно заметить, что специфика задач промышленного анализа часто отражается и в нестандартных, с точки зрения «лабораторного» химика, принципах устройства анализаторов. Вряд ли в лабораторных условиях кто-либо определяет концентрацию кислорода в газовых смесях по магнитной восприимчивости или содержание воды в нефтяной суспензии по диэлектрической проницаемости. В промышленности же эти методы успешно используют.

Можно провести классификацию технологического анализа по методам *отбора проб*. При анализе *off-line* из технологического потока периодически отбирают дискретные пробы, которые затем анализируют в лаборатории. В варианте *at-line* пробы отбирают с помощью дозатора, установленного на линии, а оттуда они поступают в анализатор. В системе анализа *on-line* часть технологического раствора прямо поступает в анализатор, например через байпас. При анализе *in-line* датчик непосредственно включен в технологическую схему.

Для контроля производственных процессов все чаще применяют методы автоматического проточного анализа. Преимущества такого подхода: высокая производительность, возможность легко переходить от одного типа анализа к другому, автоматизация операций пробоподготовки и измерения аналитического сигнала. Проточно-инжекционный анализ оказался очень эффективным и экономичным приемом автоматизации разнообразных химических процессов и может быть использован во всех указанных выше видах контроля; известны применения для контроля биотехнологических процессов и процессов химического синтеза, при переработке отработанного ядерного топлива, для оценки качества очистки оборотных и сточных вод, при изготовлении продуктов питания и фармацевтических препаратов.

Рассмотрим функционирование использованных в промышленности проточно-инжекционных систем. Весьма удобны и рациональны системы, основанные на прииципе обратного ПИА и титрования в потоке. В схеме обратного ПИА контролируемый поток непрерывно движется через систему трубопроводов, смешивается с раствором реагента; количество продукта реакции непрерывно регистрируется. Периодически в систему вводится раствор сравнения. При определении компонентов анализируемого раствора после периодического введения микрообъемов реагента появляется возможность осуществить контроль за содержанием нескольких компонентов при очередном введении соответствующих реагентов и уменьшить их расход.

В отличие от рассмотренных выше проточно-инжекционных методов титрование в потоке основано на измерении не высоты, а ширины пика. Рассмотрим работу потокораспределительной системы для проточно-инжекционного анализа на примере кислотно-основного титрования (рис. 16.24). Раствор щелочи известной концентрации с добавкой кислотно-осиовного индикатора — бромтимолого синего — с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью поступает в систему. Титруемая кислота инжектируется в проточную систему и попадает в градиентную камеру для контролируемого разбавления потоком титранта, затем результирующий поток попадает в непрерывно работающий фотометрический детектор, где измеряется светопоглощение при 620 нм. Когда инжектируется достаточно концентрированный образец кислоты, в градиентной камере цвет индикатора изменяется с синего на желтый. В результате постоянного добавления потока титранта концентрация кислоты уменьшается и окраска индикатора снова становится синей. Время между двумя изменениями окраски ($t_{экв}$) (рис. 16.24) дает возможность определить концентрацию кислоты, так как верно следующее выражение: $\lg c_{H^0} = At_{экв} + B$, где c_{H^0} — концентрация кислоты. Значения коистант A и B определяют, вводя в систему серию стандартов. Заметим, что из-за необходимости разбавления анализируемой пробы чувствительность титрования в потоке меньше, чем в классическом варианте при механическом добавлении титранта.

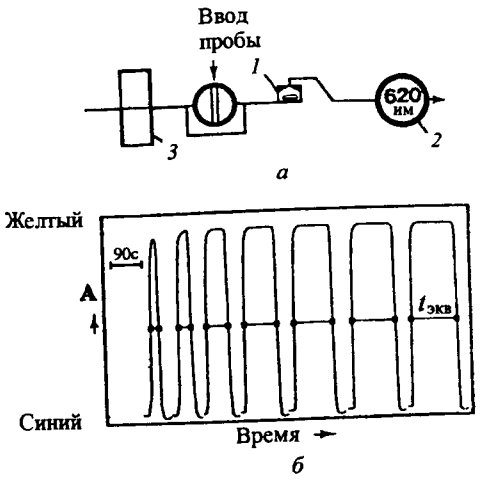


Рис. 16.24. Схема потокораспределительной системы для осуществления кислотно-основного титрования (*а*) и результаты определения (*б*):
1 — градиентная камера; *2* — фотометрический детектор; *3* — иасос

В варианте последовательного инжекционного анализа с возобновляемыми колонками разработан способ кислотно-основного титрования в неводных средах. Титрование в иеводных средах широко используется в промышленности для контроля технологических процессов. Осуществление в обычном варианте трудоемко и требует использования проб значительного объема. Последовательный инжекционный анализ с инжекцией частиц с успехом может быть использован для автоматизации титрования. Потокораспределительная система для определения серной кислоты в 1-бутаноле приведена на рис. 16.25: ячейку спектрофотометрического проточного детектора заполняют 0,2 мл суспензии частиц агарозы, модифицированной кислотно-основным индикатором, в щелочном растворе, затем в систему инжектируется 0,6 мл пробы в 1-бутаноле. Конечную точку титрования устанавливают спектрофотометрически, наблюдая за

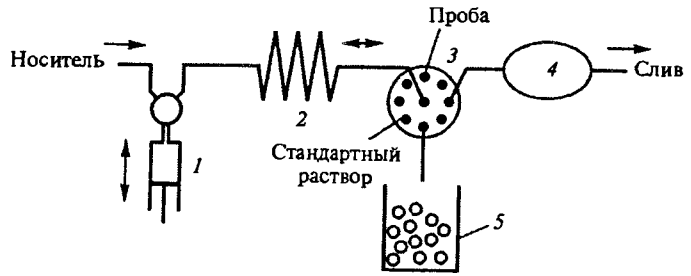


Рис. 16.25. Схема потокораспределительной системы для титрования без разбавления в варианте инжекции частиц:

1 — шприцевой насос; *2* — «удерживающая» спираль; *3* — многоходовой кран; *4* — проточный фотометрическнй детектор со специальной ячейкой; *5* — суспензия частиц агарозы, модифицированной кислотно-основным индикатором в щелочном растворе

изменением оптической плотности частиц, происходящей в результате взаимодействия иммобилизованного кислотно-основного индикатора с серной кислотой.

16.6. Компьютеризация анализа — общие вопросы

Первоначально компьютеры рассматривали просто как «большие арифмометры». В соответствии с этим представлением их и использовали прежде всего для автоматизации научно-технических расчетов. Очевидная выгоды заключается в повышении надежности вычислений и снижении затрат времени. В аналитической химии это означало перенесение на компьютер многочисленных «ручных» алгоритмов, связанных в первую очередь с различными графическими приемами и статистической обработкой результатов, а также традиционно важной для неорганического анализа областью расчета равновесий. Соответствующие программы составлялись нередко в машинных кодах. Характерной их чертой было отсутствие универсальности — преобладала ориентация на конкретный тип техники и конкретную задачу исследователя. И то, и другое объяснялось спецификой программирования на уровне машинных команд.

Сейчас ситуация существенно изменилась. Создание алгоритмических языков высокого уровня стимулировало появление универсальных программ, пригодных для компьютеров разных типов. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритмы и даже программы, разработанные для нужд других отраслей науки и техники, активно переносятся на химико-аналитическую проблематику. Так, хорошо известный симплекс-алгоритм поиска экстремума сложной функции ныне широко применяют для оптимизации аналитических методик.

Кардинальным образом изменились представления о возможностях компьютера, причем не только в связи с успехами микроэлектроники. Стало ясно, что компьютеры пригодны для переработки информации в широком смысле этих слов, а не только для арифметических операций с действительными числами. В настоящее время многие полагают, что в рамках аналитической химии оформилась самостоятельная дисциплина — *аналитическая химия, основанная на использовании компьютеров*, ее обозначают сокращенно COBAC (Computer Based Analytical Chemistry). Считают, что предметом COBAC являются все аналитические задачи, которые нельзя решить без помощи компьютера. Говорят также об аналитической химии, ориентированной на использование компьютеров (CRAC, Computer Aided Analytical Chemistry), имея в виду круг проблем, требующих применения компьютеров не столь настоятельно.

Наконец, существует представление о *хемометрике* — «химической дисциплине, использующей математические и статистические методы для разработки или выбора оптимальных схем эксперимента и аналитического измерения, а также для получения максимального количества информации из химических данных». Под это определение подпадают и многие классические вопросы аналитической химии, например метрология и расчеты равновесий.

16.7. Управление и сбор данных

Любая аналитическая методика есть, по существу, программа действий. Частично эти действия должен выполнить человек, частично — аналитический прибор. По мере развития инструментального анализа все больше и больше человеческих функций передается прибору.

Так, для записи спектра поглощения на нерегистрирующем спектрофотометре оператор должен был вручную изменять длину волны, вращая барабан, механически связанный с системой движения призмы или дифракционной решетки монохроматора. Ту же операцию развертки спектра быстрее и надежнее выполняет простейший сервомеханизм — шаговый двигатель. Необходимую для работы сервомеханизма программу — последовательность команд включения и выключения — помещают в память компьютера. Иногда, если аналитический прибор не очень сложен, вместо компьютера используют микропроцессор с «зашитой» программой, тот же микропроцессор используют для проведения простейших операций с данными аналитического измерения (масштабирования, логарифмирования и т. п.).

Обычно, однако, для управления аналитическим прибором и обработки полученных данных применяют универсальные компьютеры. Компьютер может при необходимости подключаться к прибору (не очень сложные устройства — спектрофотометр, простейшие хроматографы и т. п.) или входит в комплект обязательно (ИК-Фурье-спектрометр, хромато-масс-спектрометр, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой и др.).

Стыковка с компьютером осуществнма, даже еслн она не предусмотрена конструкцней прнбора. Непрерывный выходной снгнал нзмернтельного блока (аналоговый снгиал) следует для этого преобразовать в днскретный цнфровой код, отображающнй значення снгнала через заданные промежутки временн. Реалнзующее эту процедуру устройство называется аналого-цифровым преобразователем, АЦП (обратное действне выполняет цифроаналоговый преобразователь, ЦАП). Полученный с помощью АЦП код уже можно передать компьютеру. Разумеется, необходнмо согласовать чнсло значащнх цнфр, генернруемых АЦП, с колнчеством разрядов в машнннom слове, снхроннзнровать передачу н прнем данных; предусмотреть контроль ошнбок н т. п. Существует несколько стандартнзованных соглашенний о правнлах обмена даннымн, протоколов (нз ннх нанболее распространен интерфейс для связн через последовательный порт RS-232).

Компьютер можно связать с несколькими приборами, что создает возможность сбора и хранения всех аналитических результатов данной лаборатории, а при необходимости — их совместной интерпретации. При наличии соответствующих устройств (пробоотборники, коллекторы фракций, системы транспортировки) возможно и автоматическое управление аналитическим циклом, включающим различные инструментальные методы.

16.8. Первичная обработка данных

Представленную в цифровом виде аналитическую информацию, как правило, подвергают предварительной обработке и преобразованиям. Цель заключается в том, чтобы снизить влияние помех и перевести данные в наиболее удобную для последующей интерпретации форму. Под помехами в широком смысле понимают как аппаратурные погрешности, обусловленные ограниченной точностью прибора (например, разрешением спектрометра), возможными сбоями механических частей, электронных схем и линий связи, так и погрешности, связанные с природой исследуемого объекта, прежде всего с присутствием мешающих определению веществ. Конечно, в каждом методе анализа существуют специфические источники погрешностей и специально разработанные способы преобразования информации. Тем не менее имеются и общие подходы, которые мы кратко рассмотрим.

Прежде всего следует упомянуть многочисленные алгоритмы статистического анализа, предназначенные для усреднения результата анализа, оценки дисперсии, устранения выбросов и т. д. Они хорошо известны и часто входят в стандартное математическое обеспечение.

Более ощутимы преимущества использования компьютера в том случае, когда первичной аналитической информацией является зависимость сигнала от некоторой переменной. Это, например, зависимость поглощения или испускания от энергии поглощаемого или возбуждающего излучения в различных видах спектрометрии, зависимость интенсивности сигнала от времени в хроматографии и проточно-инжекционном анализе и т. п.

Общая задача состоит в сглаживании криволинейного контура, устранении случайного «шума». Простейший подход к ее решению заключается в накоплении и усреднении сигнала по всем точкам зависимости. Ценность компьютера в этом случае связана с возможностью хранения большого объема информации. При некоторых предположениях относительно характера распределения «шума» накопление и усреднение увеличивают отношение сигнал/шум в $\sqrt{N}$ раз, где N — число повторных сканирований. Наиболее широко этот подход используют в ЯМР-спектроскопии. Заметим, что хранение спектров или временных зависимостей в памяти ЭВМ позволяет также легко проводить сравнение и вычитание зависимостей; это широко применяют, например, для устранения сигнала компонента, заведомо «загрязняющего» анализируемый образец.

Часто, однако, накопление кривых изменения сигнала требует слишком большого времени. Эффективными оказываются специальные методы цифрового сглаживания, оперирующие с кривой, зарегистрированной несколько раз или однократно. Наиболее известным среди них является метод наименьших квадратов (МНК).

Метод позволяет провести через экспериментальные точки кривую заданного вида так, чтобы расчетные точки были максимально близки к экспериментальным. Мерой близости служит нормированная сумма квадратов поточечных отклонений, а сама процедура МНК сводится к подбору числовых значений коэффициентов заданной функции, минимизирующих эту сумму. Если коэффициенты (параметры) входят в аппроксимирующую функцию линейно (прямая линия, сумма полиномов и т. п.), говорят о линейном МНК, иначе — о нелинейном (гауссов или лоренцев контур, гамма-функция и др.). Последний в вычислительном отношении сложнее (см. также гл. 2).

Часто ошибочно полагают, что линейный МНК означает линейность по переменным и подразумевает аппроксимацию прямой (одна переменная) или гиперплоскостью (несколько переменных). Еще раз подчеркнем, что имеется в виду линейность по параметрам и, например, полиноми-

нальная аппроксимация $y_i = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + ... + b_m x^m$ относится к линейному варианту метода.

МНК-сглаживание нередко используют в аналитических задачах, но его применение сталкивается с важными ограничениями. Одно из них — необходимость знать аналитический вид функции, описывающей изменение сигнала. Далеко не всегда он известен. Кроме того, нелинейный МНК может требовать довольно значительных затрат времени и осложняться корреляцией параметров, приводящей к неоднозначности решения и вычислительным проблемам. Эти трудности особенно существенны при обработке протяженной кривой сложной составной формы. В этом случае можно прибегнуть к цифровой фильтрации «шума».

Наиболее распространен сглаживающий полиномиальный фильтр Савицкого—Голея. Идея метода такова. Выбирают несколько соседних экспериментальных точек («окно»), и в пределах «окна» аппроксимируют данные полиномом заданной степени при помощи МНК. После этого центральную точку в «окне» заменяют соответствующей точкой аппроксимирующего полинома, а остальные оставляют без изменения. Затем «окно» сдвигают на одну точку и процедуру повторяют. Такая «скользящая» локальная аппроксимация продолжается, пока не будет пройдена вся кривая. Метод хорошо разработан и многократно проверен. В случае равноотстоящих точек даже не требуется обычных в полиномиальном МНК вычислений; решение доведено до простых формул с табулированными коэффициентами (табл. 16.5, рис. 16.26).

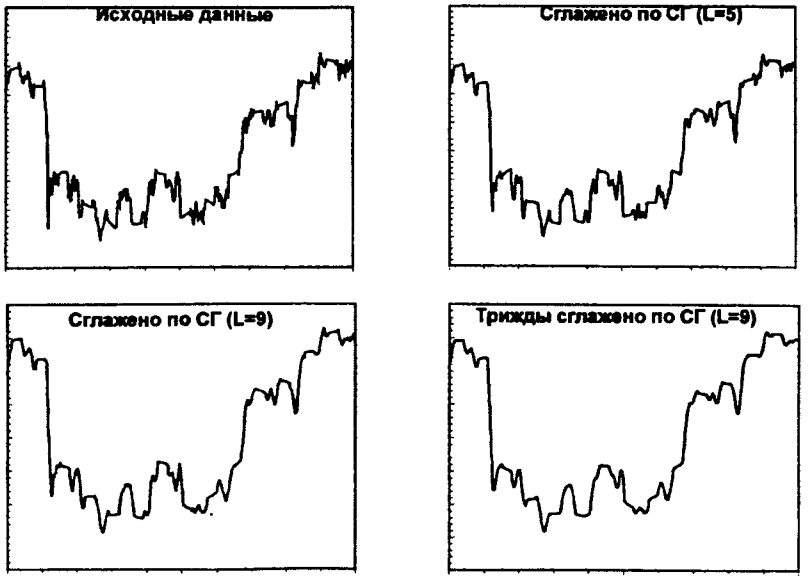


Рис. 16.26. Сглаживание спектральных линий при помощи фильтра Савицкого—Голея

Таблица 16.5. **Коэффициенты фильтра Савицкого—Голея** c_i^L ($x_0^{\text{filtered}} = \sum_i c_{[i]}^L x_i \Big/ S$, где индекс $i = -k ... k$ нумерует точки слева и справа от данной; «ширина» фильтра $L = 2k+1$, норма $S = \sum_i c_i^L$; фильтр симметричен, $c_{-i}^L = c_i^L = c_{[i]}^L$)

i \ L	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
0	17	7	59	89	25	167	43	269	329	79	467
1	12	6	54	84	24	162	42	264	324	78	462
2	–3	3	39	69	21	147	39	249	309	75	447
3		–2	14	44	16	122	34	224	284	70	422
4			–21	9	9	87	27	189	249	63	387
5				–36	0	42	18	144	204	54	322
6					–11	–13	7	89	149	43	287
7						–78	–6	24	84	30	222
8							–21	–51	9	15	147
9								–136	–76	–2	62
10									–171	–21	–33
11										–42	–138
12											–253
S	35	21	231	429	143	1105	323	2261	3059	8059	5175

Еще одна типичная задача, примыкающая к сглаживанию, — *интерполяция*, проведение кривой через точки, зарегистрированные при недостаточном разрешении. Экспериментальные значения можно считать измеренными точно, и проблема состоит в разумном восстановлении вида зависимости между заданными точками. В последнее время ее обычно решают при помощи кусочно-непрерывной *сплайн-интерполяции*.

Экспериментальную зависимость разбивают на интервалы и описывают внутри каждого из них кубической параболой. Набор коэффициентов последней для каждого интервала подбирают так, чтобы была достигнута наибольшая суммарная «гладкость» (наименьшая суммарная кривизна) всей кривой, а в точках соединения интервалов отсутствовали скачки.

Среди приемов первичной обработки данных следует также отметить *Фурье-преобразование* (ФП). В ряде методов анализа (импульсная ЯМР-

и ИК-спектрометрия) ФП имеет самостоятельное важнейшее значение, обеспечивая преобразование временной зависимости сигнала, возбужденного импульсом полихроматического излучения, в частотную, т. е. получение спектра.

Эта процедура реализуется на ЭВМ, без которой функционирование Фурье-спектрометра невозможно, обычно при помощи так называемого алгоритма *быстрого Фурье-преобразования* Кулн-Тьюки. (Прнмер использования Фурье-преобразования дан в гл. 11 при изложении метода ИК-спектроскопии.) В то же время ФП можно рассматривать и как общий математический прием аппроксимации сложной кривой тригонометрическим рядом, суммой функций (гармоник) с различным периодом (частотой).

Еще одна важная операция первичного преобразования данных — *цифровое дифференцирование*. Особенно часто к ней прибегают в спектрометрии для улучшения разрешения. Известно, что интенсивность производной n-го порядка полосы шириной σ пропорциональна $1/\sigma^n$, т. е. при дифференцировании узкие контуры обостряются, а широкие подавляются. В результате проявляется скрытая структура спектра и становится возможной идентификация компонентов, контур которого был замаскирован из-за присутствия мешающих веществ. Поскольку дифференцирование сохраняет линейную связь сигнала с концентрацией, производные различного порядка можно использовать и для количественного анализа. Такие примеры многочисленны в спектрофотометрии.

Для цифрового дифференцирования, как правило, прибегают к аппроксимации исходной кривой: значение производных обычно легко найти по аппроксимирующему профилю с помощью аналитических формул. Кроме того, положительно сказывается сглаживание при аппроксимации. Те же алгоритмы, что используют в аппроксимации, являются основными и при дифференцировании (фильтр Савицкого—Голея, Фурье-преобразование и сплайн-интерполяция). Материал о производной спектрофотометрии см. в гл. 11.

Практикуется и иной подход к задаче идентификации и количественного определения компонента, контур которого (спектральный, хроматографический или какой-либо еще) искажен или замаскирован вследствие перекрывания соседними полосами. Он заключается в разложении составного пика на компоненты, обычно при помощи уже упоминавшегося МНК. В данном случае важно не столько устранение «шума», сколько выделение индивидуальных составляющих. Разумеется, должен быть известен математический вид соответствующих аппроксимирующих функций; обычно он таков (например, гауссов), что приходится обращаться к нелинейному МНК. Связанные с этим проблемы отмечались ранее. Они-

то препятствуют массовому применению данного подхода в практике анализа, хотя имеется множество превосходных теоретических работ и удачных примеров (зачастую проще и надежнее химическим путем удалить мешающие вещества, чем разлагать сложную полосу на составляющие).

16.9. Интерпретация данных

Освобождение от помех и переведение в удобную форму аналитические данные нужно интерпретировать, т. е. сделать выводы о качественном и количественном составе пробы и, возможно, принять решения о характеристиках исходного объекта анализа. Эти действия подразумевают наличие информации, с одной стороны, о существе и особенностях использованного метода (и методики) анализа, а с другой — о природе анализируемого объекта. Иными словами, речь идет о построении и исследовании моделей процесса и объекта анализа. Поскольку эти модели выражаются на языке математики, для обращения с ними широко применяют компьютеры. Математические приемы и вычислительные алгоритмы при этом во многом одинаковы, но мы рассмотрим две названные области по отдельности.

Математическое моделирование аналитического процесса. Наиболее привычный тип моделей процесса анализа составляет математическая зависимость концентрации вещества от величины аналитического сигнала. Обычно это довольно простые формулы эмпирического происхождения, а в «устоявшихся» аналитических методах и теоретически обоснованные, например закон Бера в спектрофотометрии, уравнение Ильковича в полярографии и т. п. Применение их для интерпретации данных количественного анализа не вызывает затруднений и сводится просто к параметризации модели, т. е. построению градуировочных графиков (если не говорить об абсолютных методах анализа).

Поскольку измерения осложнены случайным шумом, параметризацию обычно проводят с помощью неоднократно упоминавшегося метода наименьших квадратов. Соответствующие выкладки для обычного случая линейного графика весьма просты, и на большинстве ЭВМ, а также на некоторых микрокалькуляторах реализуются посредством стандартных программ. Отметим важный модифицированный вариант, так называемый взвешенный МНК. Каждой экспериментальной точке в этом случае приписывают некоторый статистический вес, обратно пропорциональный дисперсии измерения. При проведении искомой линии регрессии вес данной точки используется как мера ее надежности.

Рассмотрим подробнее общий случай множественной линейной регрессии (см. также гл. 2). Пусть имеется m независимых переменных и p зависимых (откликов, обычно $p = 1$, но мы рассмотрим общий случай, который вполне поддается МНК-анализу). Переменные связывают p уравнений:

$$y_1 = b_{11}x_1 + b_{21}x_2 + \ldots + b_{m1}x_m$$

.....

$$y_p = b_{1p}x_p + b_{2p}x_2 + \ldots + b_{mp}x_m$$

Пусть измерения проведены в n точек, т. е. в каждой точке i ($i = 1, \ldots, n$) зарегистрированы значения $y_{1i}, \ldots, y_{pi}$ и $x_{1i}, \ldots, x_{mi}$ (векторы-столбцы). Составим из этих столбцов матрицы $\mathbf{Y}$ (n строк, p столбцов) и $\mathbf{X}$ ($n \times m$). В матричном виде уравнения связи выглядят как

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB},$$

где $\mathbf{B}$ ($m \times p$) — матрица искомых коэффициентов линейной зависимости. Поскольку точек обычно больше, чем переменных, $n > m$, система линейных уравнений переопределена. Перепишем ее как

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \boldsymbol{e},$$

где $\boldsymbol{e}$ — представляющая случайный шум матрица (размером $n \times p$, матрица остатков). Задача наименьших квадратов сводится к минимизации нормы матрицы $\boldsymbol{e}$. Ее решение дается формулой

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y}$$

(штрих обозначает транспонирование). Таким образом, с вычислительной точки зрения — это стандартная задача об обращении матрицы.

Важный частный случай — применение МНК при наличии (линейной) связи между переменными. Очевидно, бессмысленно искать коэффициенты линейной зависимости при двух переменных, если реально важна только одна. С вычислительной точки зрения это выражается в том, что задача определения избыточного числа параметров становится *неустойчивой*, причем тем сильнее, чем выраженнее корреляция переменных (как говорят, обращаемая матрица становится плохо обусловленной, или квази-вырожденной).

В связи с этим возникает важная — отнюдь не только в контексте применения МНК — задача выделения среди переменных действительно значимых, отбрасывания лишних (производных от основных либо вообще связанных с «шумом») переменных. Для этого служат так называемые методы *снижения размерности* (dimensionality reduction), или *проектирования* (имеется в виду проектирование из пространства большей в пространство меньшей размерности).

Наиболее распространен анализ главных компонентов (Principal Component Analysys, PCA). Идея метода — в переходе от исходных факторов (переменных) к их линейным комбинациям, становящимся новыми координатными осями. Вся процедура проводится так, чтобы изменчивость, «дисперсия» данных в новых координатах была не меньше или почти не меньше, чем в исходных. При этом добиваются минимальной коррелированности новых координат (их ортогонализуют): все повторяющиеся, «тавтологические» исходные факторы «впитываются» той или иной новой координатной осью.

Рассмотрим основы анализа главных компонентов (ГК).

Имеется матрица $\mathbf{X}(n \times m)$, m столбцов которой отвечают переменным, а n строк — точкам данных. Требуется преобразовать переменные к сокращенному набору независимых r переменных, $r \leqslant m$.

Заметим, что независимость можно определить по-разному. Существует три основных варианта, и все они используются в методе ГК.

Первый вариант — независимость в смысле линейной алгебры: векторы-столбцы k и j матрицы $\mathbf{X}$ (переменные) $\mathbf{v}_k$, $\mathbf{v}_j$ считаются независимыми, если выполняется условие ортогональности: $\mathbf{v}_k^{\mathrm{T}}\mathbf{v}_j = 0$. Второй и третий варианты используют статистические определения. Можно, в частности, считать переменные независимыми, если ковариация соответствующих векторов равна нулю, $\cos(\mathbf{v}_k, \mathbf{v}_j) = 0$; или если равна нулю их корреляция по Пирсону, $\mathbf{r}(\mathbf{v}_k, \mathbf{v}_j) = 0$.

По определению ковариации и корреляции второй и третий подходы эквивалентны первому, примененному к преобразованной матрице данных. Нулевая ковариация эквивалентна ортогональности центрированных столбцов данных (для каждого вычтено среднее). Нулевая корреляция эквивалентна ортогональности столбцов, подвергнутых автомасштабированию (вычтено среднее и данные нормированы на дисперсию).

Матрицу данных $\mathbf{X}$ преобразуют к ортогональному базису посредством известного в линейной алгебре сингулярного разложения (singular value decomposition, SVD). Математически преобразование записывается так:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\Lambda\mathbf{V}^{\mathrm{T}},$$

где $\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{U} = \mathbf{V}^{\mathrm{T}}\mathbf{V} = \mathbf{I}_n(\mathbf{U}(n \times m), \mathbf{V}(m \times m))$ ортогональные вещественные матрицы, а $\Lambda = \mathbf{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m)$ — диагональная матрица сингулярных чисел.

Без потери общности можно считать, что сингулярные числа отсортированы по убыванию (а столбцы $\mathbf{V}$, $\mathbf{U}$ соответствующим образом переупорядочены). Столбцы матрицы $\mathbf{V}$ — правые сингулярные вектора $\mathbf{v}_k$ — образуют искомый ортогональный базис *главных компонентов*. Каждый k-й столбец матрицы $\mathbf{V}$ иазывают *вектором нагрузок* (loading); его элементы — коэффициенты линейного разложения k-го нового базисного вектора по m старым переменным. Саму матрицу $\mathbf{V}$ называют *матрицей нагрузок*. Квадрат каждого k-го сингулярного числа λ_k численно равен вкладу k-го главного компонента $s_k^2 = \mathbf{v}_k^{\mathrm{T}}\mathbf{v}_k$ в общую дисперсию исходных данных

($s^2 = \mathbf{X}'\mathbf{X}$). Иными словами, $s^2 = {}_k\sum\lambda_k^2 = {}_k\sum s_k^2 = {}_k\sum \mathbf{v}_k{}^{\mathrm{T}}\mathbf{v}_k = \mathbf{V}^T\mathbf{V}$.

Заметим, что математически сингулярное разложение матрицы **X** эквивалентно спектральному разложению (разложению по собственным векторам) матричного квадрата **X′X**. Собственные вектора **X′X** эквивалентны правым сингулярным векторам **X**, а собственные числа **X′X** — квадратам сингулярных чисел **X**.

Исторически метод ГК формулировался при помощи спектрального разложения, так что соответствующие термины по-прежнему в ходу. Технически, однако, сингулярное разложение используют чаще.

В соответствии с тремя упомянутыми критериями независимости переменных, возникает три варианта метода ГК. Первый сводится к сингулярному разложению непреобразованной матрицы исходных данных **X** (т. е. к диагонализации **X′X**). Второй вариант — диагонализация ковариационной матрицы (т. е. к сингулярному разложению **X** после предварительного преобразования центрирования столбцов). Третий — нулевая диагонализация корреляционной матрицы, или сингулярное разложение **X** после предварительного преобразования автомасштабирования столбцов.

Каким же образом описанные преобразования приводят к сокращению размерности? Дело в том, что в новом базисном наборе некоторые векторы (переменные) могут оказаться незначимыми, т. е. отвечающими нулевым собственным числам. Действительно, нулевое собственное число означает нулевой вклад переменной в общую изменчивость данных, а такие переменные можно отбросить. Разумеется, на практике вместо «нулевой» следует говорить «практически нулевой» и использовать тот или иной эвристический критерий отбрасывания векторов, соответствующих наименьшим собственным числам. Распространенный вариант, например — сохранять только те компоненты, которые в сумме объясняют 95% (или 90%, или 99%) изменчивости исходных данных.

После того, как анализ главных компонентов выполнен, можно рассчитать значения новых факторов-переменных для каждой точки данных (*scores*). В соответствующей матрице данных $\mathbf{T}(n\times r)$ уже меньше столбцов, чем в исходной, и эти столбцы взаимно независимы.

В заключение отметим, что с анализом главных компонентов тесно связан *факторный анализ*. Его цель — также в выделении сокращенного набора признаков, линейно связанного с исходным. Иногда термины вообще не различают. Имеется, однако, некоторая разница в постановке задачи и технике расчетов. В частности, факторный анализ как метод менее строг, чем анализ главных компонентов. Так, в нем сокращенный набор признаков может не быть ортогональным: считают, что более важно выявить скрытые, «латентные» переменные, не обязательно полностью независимые.

Вернемся к задаче наименьших квадратов. После применения анализа главных компонентов нетрудно применить стандартный аппарат МНК. Такой подход составляет суть так называемых *регрессии на главных компонентах* (PCR, principal component regression) и *блочного метода наименьших квадратов* (PLS, partial least squares). В первом случае исходная система переписывается с новыми переменными:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TB} + \mathbf{e},$$

решение которой

$$\mathbf{B} = (\mathbf{T}'\mathbf{T}^{-1})\mathbf{T}'\mathbf{Y}$$

уже не представляет трудностей, поскольку столбцы матрицы **T** ортогональны.

Очень популярный метод PLS отличается от регрессии на главных компонентах тем, что преобразование координат производят не только для переменных **X**, но и для откликов **Y**, причем два процесса производят «вперемешку». В результате осуществляется переход к таким переменным, которые не только некоррелированы между собой, но и максимально коррелированы с откликами.

Метод PCR — математически более строгий, чем PLS (последний вообще возник как алгоритм, а не как математическая схема). В хемометрике, однако, PLS сейчас применяют чаще. Заметим, что предложен так называемый метод *непрерывной регрессии* (continuous regression), частными случаями которого являются и PCR, и PLS. К этой же группе методов примыкает хорошо известная в статистике *гребневая регрессия* (ridge regression). Все эти методы отличаются от обычного МНК большей устойчивостью, но при этом, в отличие от него, не гарантируют *статистически несмещенную* оценку параметров.

Еще один распространенный вариант — использование так называемых *нейронных сетей*. По существу, это вариант нелинейного МНК с аппроксимирующими функциями специального вида, *сигмоидными*, S-образными. Ряд специалистов считает, что нейронные сети больше подходят для аппроксимации кривых сложной формы. В этой области своя, очень своеобразная терминология — «нейроны», «передаточные функции», «обучение с обратным распространением ошибки» и т. п. Однако внимательный взгляд на математические формулы и алгоритмы покажет, что в большинстве случаев речь идет о привычном нелинейном МНК.

Нелинейных градуировочных графиков аналитики по традиции избегают, но при использовании компьютера они не вызывают проблем. Чаще всего применяют аппроксимацию полиномом невысокой степени; с вычислительной точки зрения это задача линейного МНК, решаемая быстро и надежно. Из различных методов такие градуировочные характеристики относительно более распространены в атомно-абсорбционной спектрометрии.

Совершенно иная ситуация с моделями анализа, связывающими качество, природу вещества с характеристиками сигнала (проблема относительно проста лишь для неорганического анализа). Как правило, состав и строение вещества очень сложным образом связаны с его инфракрасными, ультрафиолетовыми, магнитно-резонансными или масс-спектрами;

непроста эта связь часто и в хроматографии. А именно эти методы наиболее широко применяют для идентификации органических, в том числе природных, соединений. Соответствующие модели делятся на два класса — детерминистские и эмпирические.

Основу детерминистских моделей составляет физическое описание процессов, лежащих в основе метода анализа. Обычно такие теоретические разделы хорошо развиты (хотя по традиции их не относят к аналитической химии) и позволяют расчетным путем решать так называемую прямую задачу — предсказывать вид аналитического сигнала для вещества заданного состава и строения. Таковы нормально-координатный анализ, позволяющий рассчитывать инфракрасные спектры; квантово-химические расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия для расчета электронных спектров поглощения; вычисления, основанные на интегрировании систем дифференциальных уравнений для предсказания профилей элюирования в различных видах хроматографии.

К сожалению, даже на мощных ЭВМ для таких расчетов нередко требуется длительное (до нескольких часов) время. Самое же важное — для интерпретации аналитических данных требуется решать обратные задачи, т. е. по спектру или хроматограмме судить о составе и строении вещества. Эти задачи гораздо сложнее прямых, почти всегда относятся к классу некорректных (т. е. не имеющих устойчивого однозначного решения) и часто сводятся к опробованию большого числа вариантов, каждый из которых, в свою очередь, требует решения прямой задачи.

Эмпирические модели базируются на установленных опытным путем связях между природой вещества и идентифицирующими его признаками. Связи могут быть сформулированы однозначно или с некоторой мерой неопределенности. В качестве примера приведем спектроструктурные корреляции «функциональная группа — полоса в спектре», известные в ИК-спектроскопии; аналогичные по сути связи между типами атомов и их химическим окружением, с одной стороны, и химическим сдвигом и мультиплетностью сигнала в спектре ЯМР — с другой; правила фрагментации различных структурных единиц в масс-спектроскопии.

Простейшим примером служит набор однозначно установленных соответствий «вещество — спектр», являющийся основой компьютерных *информационно-поисковых систем*. При такой модели задача идентификации индивидуального соединения сводится к просмотру, точнее, к поиску спектра в банке; последний обычно содержится во внешней памяти ЭВМ на магнитных дисках. Такие банки емкостью в десятки и сотни тысяч веществ хорошо известны в ИК- и масс-спектроскопии. Еще двадцать лет назад мощная информационно-поисковая система для ИК спектроскопии и масс-спектроскопии была разработана в Сибирском отделении Академии наук, г. Новосибирск; специалистам по масс-спектрометрии

хорошо известна база данных Национального института стандартов США, NIST. Заметим, что алгоритмы поиска информации в базах данных составляют самостоятельный раздел компьютерной науки и довольно непросты; однако сегодня они хорошо развиты, а довольно мощные ИПС входят в качестве составной части в программное обеспечение современных аналитических приборов.

Применение информационно-поисковых систем, однако, ограничивается рядом факторов. Во-первых, оно имеет смысл лишь по отношению к уже известным веществам, да и то не всем. Во-вторых, создание и пополнение банка данных — нелегкое дело, осложняющееся необходимостью использования стандартных условий аналитического измерения. Наконец, в большом банке поиск может продолжаться долго, и это тем более вероятно, чем мощнее банк.

Поэтому очень часто прибегают к соотношениям «элемент структуры — аналитические признаки» типа уже упомянутых спектроструктурных корреляций. Так называемые компьютерные *системы искусственного интеллекта* (СИИ) способны, используя математический аппарат формальной логики (булевой алгебры), по присутствию в спектре характеристических признаков делать выводы о наличии в молекулах вещества соответствующих фрагментов и в конечном счете о структуре, т. е. идентифицировать вещество. Первыми системами такого рода были система ДЕНДРАЛ, ориентированная на масс-спектроскопию (США, Станфордский университет), и отечественная система искусственного интеллекта РАСТР, предназначенная для идентификации молекул по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии. В настоящее время ряд систем искусственного интеллекта производится и доступен коммерчески.

Надо заметить, что СИИ представляют собой весьма сложные программы, моделирующие образ действий специалиста-химика. Определение строения вещества включает, как минимум, три этапа: 1) структурно-групповой анализ, т. е. логическая процедура поиска молекулярных фрагментов, проявляющихся в спектре; 2) построение возможных структур из отобранных фрагментов при помощи математической теории графов; 3) выбор наиболее вероятной структуры посредством сравнения предсказанных спектров с экспериментальными.

В последнее время все чаще пользуются термином *экспертные системы*, имея в виду развитые СИИ, обладающие расширенной базой знаний. Такие базы включают наряду с формализованными соотношениями фрагмент — признак многочисленные эмпирические правила, касающиеся и спектроскопии, и вообще химической теории (представления о валентности, правило Эльтекова — Эрленмейера и т. п.). Предполагается, что со временем экспертные системы, оснащенные общехимическими знаниями и правилами рассуждения, принятыми в конкретных методах анализа, существенно потеснят химика-аналитика.

Задачей *идентификации* является также отнесенне вещества к тому или иному классу. Под классом можно понимать совокупность соединений, имеющих некоторую функциональную группу, или определенное сочетание фрагментов структуры и т. д. Эта, по существу приблизительная, грубая, идентификация не столь проста в случае анализа сложных органических соединений при помощи таких информативных методов, как, например, обычная или пиролитическая масс-спектроскопия.

Для решения этой задачи применяют группу методов распознавания образов. В *кластерном анализе* набор веществ, представленный точками в многомерном пространстве аналитических признаков (признаком может быть, например, поглощение при определенной длине волны или ионный ток при некотором отношении m/Z), разбивают путем специального итерационного процесса на кластеры. Имеется в виду, что кластер объединяет вещества, сходные по аналитическим проявлениям, т. е. принадлежащие с высокой вероятностью к некоторому общему структурному классу.

Существуют две разновидности кластерного анализа — иерархический и неиерархический. В случае неиерархического анализа число кластеров известно (например, из химических соображений или по постановке задачи), так что требуется лишь оптимальным образом «разбросать» точки между кластерами.

В более практически важном случае число кластеров заранее неизвестно, так что применяют иерархическую схему: точки либо последовательно объединяют во все возрастающие в размере кластеры (агломеративный анализ), либо, начав с одного кластера, поглощающего все точки, последовательно дробят его на меньшие. Первый подход более распространен. Итерационный (иерархический) процесс можио остановить в любой момент, пользуясь тем или иным критерием.

Заметим, что существует множество версий кластерного анализа, отличающихся способом определения расстояния между точками (*метрикой*) и способом выбора кластеров — кандидатов на слияние на очередном шаге процедуры (*правил слияния*). Выбор метрики определения расстояния означает задание способа определения схожести объектов (веществ); выбор способа слияния отражает наши представления о разнице между кластерами. Ясно, что в общем смысле желательно, чтобы все объекты внутри каждого кластера были максимально сходны, а все кластеры — максимально непохожи друг на друга.

Наиболее распространенными метриками являются обычная Евклидова (d_{ij} — искомое расстояние между точками i и j; x_k, $k = 1, \ldots, N$ — переменные-признаки):

$$d_{ij} = \sqrt{\sum (x_k^i - x_k^j)^2}$$

и так называемая Манхеттенская, «city block» метрика:

$$d_{ij} = \sum \left| x_k^i - x_k^j \right|$$

(метафора связана с прямоугольной формой кварталов Нью-Йорка, в котором для пешехода расстояние между двумя точками оказывается выраженным как раз данной метрикой). Имеется также обобщенная метрика Минковского:

$$d_{ij} = \left(\sum (x_k^i - x_k^j)^q \right)^{1/q}$$

($q = 2$ соответствует Евклидовой, а $q = 1$ — Манхеттенской метрике) и иекоторые другие.

Правил слияния (linkage rules) также много, укажем только на популярный метод Варда, в котором для объединения кластеры выбирают так, чтобы после слияния дисперсия расстояний между точками кластера возрастала как можно меньше (т. е. чтобы объекты внутри возросшего в размере кластера оставались как можно более похожими друг на друга).

При идентификации (классификации) широко используют уже упоминавшиеся выше *анализ главных компонентов* и *факторный анализ*. Действительио, один и тот же структуриый фрагмент часто проявляется в аналитическом сигнале (спектре) несколько раз, скажем, при разных длиах волн. Переход от исходиых факторов к их линейным комбинациям, ие коррелированным между собой, облегчает выделение в сложном сигиале подструктур, отвечающих различным фрагментам. А это существенио упрощает классификацию. Кроме того, снижение размерности, как всегда, дополнительно облегчает избавление от шумов, «остающихся» в отброшенных, незначимых компонентах сигнала, и облегчает последующий анализ. Поэтому процедуры классификации (тот же кластерный анализ) обычно применяют к сжатому — например, посредством преобразования переменных методом главных компонент — пространству признаков.

Наконец, говоря о математическом моделировании аналитического процесса, следует упомянуть и о методах, не предназначенных для интерпретации данных. Ряд приемов используется с целью *оптимизации анализа*, т. е. для поиска условий, обеспечивающих максимальный аналитический сигнал, минимальное мешающее влияние, наилучшее разрешение хроматографических пиков и т.п.

Конечно, чаще всего оптимальные условия определяют, исходя из физико-химических закономерностей того или иного метода анализа и возможного состава объекта анализа. Однако существует и другой путь, основанный на представлении (моделировании) аналитического процесса в виде кибернетического «черного ящика», о способе функционирования которого ничего не известно. Известны лишь его входные параметры —

условия проведения анализа (в хроматографии это могут быть, например, скорость потока, pH и концентрация элюента), изменение которых влияет на выходной сигнал. Под последним понимают произвольно сконструированную функцию «качества», критерий оптимальности, который пытаются максимизировать.

Задаче поиска экстремума вычисляемой функции посвящен целый раздел прикладной математики. В аналитической же химии пока распространены лишь два основных подхода.

Первый из них составляют методы типа «крутого восхождения» по Боксу — Уилсону, тесно связанные со статистическим планированием эксперимента. В сущности, этот подход сводится к последовательному движению в сторону максимума по поверхности отклика (критерия), которую для простоты аппроксимируют полиномом второго порядка. Статистический план эксперимента служит для выбора такого варианта движения по точкам (отображающим различные наборы значений факторов-условий), чтобы при минимальных затратах труда качество аппроксимации было высоким.

Второй подход — это симплекс-оптимизация. В ее рамках поиск оптимума сводится к математической процедуре движения некоторого деформируемого многогранника по поверхности отклика. Наиболее распространена симплекс-оптимизация в хроматографии.

«Симплекс» — «простейший», геометрическая фигура, содержащая $N+1$ вершии, «погружеииая» в N-мериое пространство, где N — число перемеиных. Наглядный пример дает случай двух перемеиных; здесь симплекс — треугольиик. Для оптимизации сиачала выбирают три иачальиых точки, для которых измеряют отклик. Далее треугольиик, построеииый иа этих точках, отражают относительио одной из сторои, чтобы «уйти» от вершиы с иаимеиьшим зиачением отклика. В точке с иовыми координиатами сиова измеряется отклик, и процесс повторяется. Таким образом треугольиик движется до достижеиия сходимости — оиа иаступает, когда очередиое движеиие ие дает зиачимого улучшения отклика. Реальиый алгоритм иесколько сложнее, иапример в ходе оптимизации фигура может растягиваться или сжиматься. На рис. 16.27 показано движеиие симплекса, отражающее ход оптимизации состава карбоиатио-щелочиого элюеита для ионохроматографического разделеиия хлорида и сульфата в присутствии аммония.

С точки зрения пользователя оба подхода сходны: компьютер (точнее, соответствующая программа) периодически предлагает провести анализ в тех или иных условиях и ввести получающееся значение критерия, после чего сообщает условия следующего эксперимента и т. д., вплоть до достижения оптимума. Нетрудно видеть, что на долю человека при этом остаются чисто механические операции типа приготовления растворов и установления pH. Очевидная перспектива заключается в автоматизации таких действий. Действительно, в 1985—1986 гг. появились

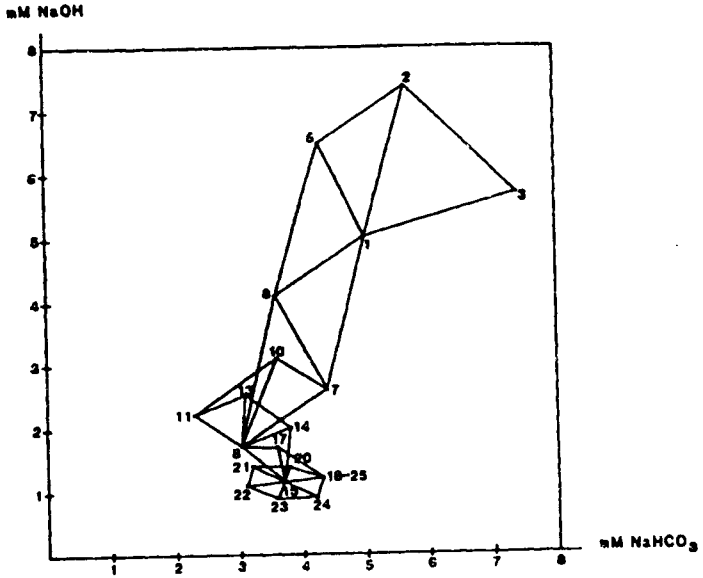


Рис. 16.27. Движеиие симплекса при оптимизации состава элюеита для иоиохроматического разделеиия хлорида и сульфата в присутствии аммония (M.L. Balconi, F. Sigon. Anal. Chim. Acta, 1986, 191, 299)

первые сообщения об использовании лабораторного робота, соединенного с микроЭВМ, для полностью автоматической оптимизации аналитических методик.

Математические модели объектов анализа. В результате анализа можно найти содержание в объекте некоторых компонентов. Бывает так, что при этом интерес представляют другие компоненты, концентрации которых зависят от концентраций определяемых, а непосредственное определение целевых компонентов почему-либо затруднительно. Простой пример: с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и ионоселективного электрода устанавливают содержание в объекте иона меди и хлорид-иона; потребителю же аналитической информации требуются данные о концентрации хлоридных комплексов меди. Такая задача в практике анализа очень распространена, особенно в медицинских приложениях. Наиболее важный случай — определение некоторых компонентов по их метаболитам. Ее решение и требует наличия модели, определяющей связь между концентрациями определяемых и целевых компонентов.

Соответствующие модели также делятся на *детерминистские* и *эмпирические*. Простейший вид первых — равновесные: предполагается, что химический объект находится во внутреннем равновесии и все возможные

реакции между интересующими аналитика компонентами известны. В таком случае математической моделью служит просто совокупность уравнений закона действия масс для каждой реакции и система уравнений материального баланса. (В неорганическом анализе речь чаще всего идет о реакциях комплексообразования.) Известны (измерены), как правило, общие, аналитические концентрации ряда компонентов, нужно же найти их равновесные концентрации, а также равновесные концентрации продуктов всевозможных реакций. С математической точки зрения эта, так называемая прямая задача расчета равновесия сводится к решению системы нелинейных уравнений (материального баланса), стандартной в вычислительном отношении процедуре. Отметим лишь два распространенных алгоритма: метод Ньютона — Рафсона и метод Гинзбурга. Заметим также, что вычисления требуют знания констант равновесия возможных реакций. Нередко они отсутствуют в литературе; тогда аналитикам приходится определять их по экспериментальным данным. Это обратная задача расчета равновесий, основу математического аппарата здесь составляет нелинейный МНК.

В более сложных случаях модель объекта не столь определенна. Характерные для объектов данного вида соотношения между содержанием разных компонентов приходится устанавливать по множеству экспериментальных значений. Естественно, этот «тренировочный», используемый для построения эмпирической модели набор данных должен включать и данные о содержании тех компонентов, которые впоследствии не будут определяться непосредственно.

В этой области снова прибегают к математическим приемам и компьютерным алгоритмам распознавания образов, прежде всего — кластерному и факторному анализу. Заметим, что эти же подходы часто применяют и к построению такой математической модели объекта, которая определяет связь состава и свойств последнего. Данная задача лежит уже вне рамок аналитической химии, но тесно к ней примыкает и нередко обсуждается в литературе по химии.

Эта глава — лишь введение в обширную область автоматизации и компьютеризации химического анализа. Для углубленного знакомства с предметом полезно обратиться к журнальной периодике. Соответствующие статьи публикуют все аналитические издания, такие как «Журнал аналитической химии», «Analytica Chimica Acta» или «Analytical Chemistry». Некоторые журналы в значительной степени посвящены именно компьютеризации и автоматизации. Это «Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems», «Journal of Chemometrics», «Journal of Chemical Information and Computer» и «Journal of Flow Injection Analysis». Много интересного найдется в общехимических изданиях, других учебниках и монографиях.

Вопросы

1. Перечислите основные направления автоматизации химического анализа? Чем они различаются?
2. Дайте определение понятию «робот». Приведите примеры использования роботов для автоматизации лабораторного анализа.
3. Каковы два направлеиия автоматического анализа жидкостей?
4. Какие существуют способы предотвращеиия взаимиого влияния проб в проточных методах анализа?
5. Нарисуйте схему потокораспределительиой системы для непрерывного проточиого аиализа с сегментированным потоком. В чем его сущиость?
6. Как можно проводить проточио-иижекциоиный анализ? Каковы его достоииства и иедостатки?
7. Нарисуйте схему потокораспределительиой системы для проточио-иижекционного анализа. В чем его сущность?
8. Нарисуйте схему потокораспределительной системы для последовательного инжекционного анализа. В чем его сущность?
9. Нарисуйте схему потокораспределительиой системы для последовательного инжекционного анализа с возобиовляемыми колонками. В чем его сущность?
10. Перечислите достоииства и недостатки последовательного инжекциоииого анализа.
11. Перечислите достоииства и недостатки последовательного инжекционного анализа с возобновляемыми колонками.
12. В чем сущность электроинжекциоиного анализа, его потеициальные достоииства и недостатки?
13. От чего зависит дисперсия зоны? Какие количествеиные характеристики используются для ее описания?
14. Какая предложена классификация проточных систем по значению коэффициента дисперсии?
15. Каковы особенности потокораспределительных систем с ограичеиией дисперсией зоны и области их примеиения?
16. Каковы особенности потокораспределительных систем с средней дисперсией зоны и области их применеиия?
17. Каковы особенности потокораспределительных систем с большой дисперсией зоны и области их примеиеиия?
18. Какие спектроскопические методы используются для детектирования в проточиых методах анализа?
19. Какие электрохимические методы используются для детектирования в проточных методах анализа?
20. Какие методы разделения и концентрирования используются в проточиых методах анализа?
21. Необходимо построить градуировочиый график для достаточио широкого диапазоиа определяемых концентраций. По тому, как располагаются экспериментальные точки, видно, что график должен быть криволиией̆ным. В вашем распоряжении есть две стандартные программы, пригодные в такой си-

туацнн. Одна проводит кривую, пользуясь МНК с аппроксимацией полиномом, в другой применяется сплайн-интерполяция. Какой вы воспользуетесь?

22. Почему при цифровом дифференцировании обычно сначала аппроксимируют исходную кривую каким-либо гладким контуром?
23. Для компьютерной идентификации органических соединений при помощи ИК- и масс-спектроскопии можно использовать информационно-поисковую систему либо систему искусственного интеллекта (экспертную систему). Какой вариант вы выберете, если речь идет об: а) контроле загрязнений окружающей среды; б) обслуживании нужд химиков-синтетиков, разрабатывающих новые фармакологические препараты?

Глава 17. Анализ конкретных объектов

Анализ конкретного объекта — задача сложная, требующая знания достоинств и ограничений разных доступных методов анализа. Трудность анализа реальных объектов обусловлена прежде всего сложностью и разнообразием их природы и состава. Существует несколько классификаций объектов анализа: по агрегатному состоянию; по химической природе (неорганические, органические, биологические); по происхождению и принадлежности объекта. Аналитик может иметь дело и с классификацией объектов, в основу которой положены степень распространенности объекта и его важность. Ниже будет рассмотрен анализ металлов и сплавов, чистых веществ, минерального сырья, объектов окружающей среды, органических и биологических объектов.

17.1. Задачи и планирование анализа

Выбирая метод и схему анализа, необходимо руководствоваться задачей анализа: 1) полный ли или частичный анализ проводится; 2) определяются ли главные и побочные компоненты или следы; 3) проводится ли деструктивный или недеструктивный анализ (это определяет выбор методики подготовки пробы); 4) каково число проб и есть ли возможность повторения определений (разовые или серийные определения; автоматизированный анализ); 5) какова требуемая точность (полуколичественные определения или точный анализ); 6) предполагаемые затраты времени (единичный, серийный, экспрессный анализ); 7) ожидаемая стоимость анализа. Кроме того, надо знать физические и химические свойства пробы, по возможности — оценить, присутствуют или отсутствуют мешающие компоненты.

Так, если содержание определяемых компонентов составляет несколько сотых процента, то, как правило, можно исключить из рассмотрения гравиметрические и титриметрические методы и сосредоточить внимание на более чувствительных методах. При низком содержании определяемого компонента необходимо предотвратить даже малые его потери (из-за соосаждения или улетучивания) и свести к минимуму загрязнение из реагентов. Все это не столь важно, если определяют главный компонент, в этом случае можно привлечь и классические методы.

Требуемая точность должна находиться в разумном соотношении с общей постановкой задачи. Бессмысленно добиваться получения данных с точностью, превышающей необходимую для их дальнейшего использования. Соотношение между затраченным временем и достигнутой точностью анализа не всегда линейно, для снижения погрешности определения от 2 до 0,2% может оказаться необходимым 20-кратное увеличение времени. Продолжительность и стоимость анализа определяют его эффектность и рентабельность.

Планирование анализа полезно начинать с изучения литературы, посвященной общим вопросам аналитической химии и анализу материалов данного вида. Затем следует обратиться к справочникам по интересующим химика соединениям или элементам и к периодической литературе. На основании систематизированных литературных данных с учетом конкретных целей анализа и условий намечают пути решения задачи.

Если надо, то в процессе планирования проверяют варианты, выбранные как наиболее перспективные. Используя дополнительную информацию (например, об отсутствии элементов, мешающих определению), пытаются упростить ход анализа.

17.2. Качественный и полуколичественный анализ. Фазовый анализ

На первом этапе анализа предварительные сведения об общем составе пробы можно получить, рассмотрев происхождение материала. Для получения надежной информации о составе необходимо провести частичный или полный качественный анализ. Предварительная информация о составе пробы должна быть получена прежде, чем сделан разумный выбор метода анализа.

Качественное обнаружение отличается от количественного определения лишь степенью точности, меньшим объемом информации и рабочими методиками. При качественном обнаружении компонента необходим лишь ответ «да» или «нет», количество получаемой информации при этом минимально.

Обычно при качественном обнаружении ставят три задачи: 1) определение полного состава образца; 2) определение примесей в образце; 3) определение наличия какого-либо компонента. Каждая из этих задач требует своего подхода. В некоторых случаях физическими методами образец может быть проанализирован без предварительной обработки. Например, атомно-эмиссионным или рентгенофлуоресцентным методом можно получить сведения о большинстве элементов, входящих в состав

минерала. Однако такие прямые методы имеют некоторые недостатки. Одним из основных является взаимное влияние компонентов и совпадение сигналов, по которым ведут определение. Поэтому часто прибегают к чисто химическим методам анализа или комбинируют химические и физические методы. При этом во многих случаях химическим методом отделяют мешающие компоненты (или концентрируют определяемые) с последующим определением физическим методом. Не следует пренебрегать внешними характеристиками анализируемого объекта, например окраской, запахом, летучестью, хрупкостью и др. Для идентификации, и особенно для проверки чистоты органических веществ, определяют физические константы — температуры плавления (или разложения) или для жидких веществ — плотность, температуру кипения и замерзания, показатель преломления.

Многие методы и приемы качественного анализа позволяют без особого труда, например путем сравнения, получить полуколичественную информацию о содержании обнаруженного компонента. К полуколичественным относятся результаты с относительным стандартным отклонением $s_r > 0{,}20$. Иногда полезна и менее определенная информация: например, отнесение компонента к главной составной части (основной компонент), побочной части (побочный компонент), следам (а также ниже предела обнаружения). Непосредственные полуколичественные данные можно получить с помощью методов анализа, обеспечивающих высокую избирательность, например атомно-эмиссионного или масс-спектрометрического.

Особым разделом аналитической химии является качественный фазовый анализ — идентификация отдельных фаз гетерогенной системы и оценка содержания этих фаз. Объектами исследования в фазовом анализе являются металлы, сплавы, минералы, руды. С помощью фазового анализа определяют состав неметаллических включений в металлах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), изучают распределение легирующих элементов в многофазных сплавах. Минералы в большинстве случаев содержат различные примеси в форме включений и в то же время минералы являются фазовыми составляющими руд и пород как гетерофазных систем. Для разработки рационального технологического процесса отделения ценных компонентов руды от пустой породы и дальнейшей переработки концентрата необходимо знать минеральный состав руды.

Во многих случаях первая задача фазового анализа состоит в разделении фаз; существуют физические и химические методы такого разделения. В основу физических методов положены магнитные и электрические свойства фаз, плотность и другие. Например, после измельчения пробы зерна можно разделить по плотности, используя жидкости с подходящей плотностью, такие, как раствор K_2HgI_4 или $BaHgI_4$. Применяют флотаци-

онное разделение с помощью специальных флотореагентов, поверхностно-активных веществ.

Большее практическое значение имеют химические методы разделения фаз, которые основаны либо на термодинамике, либо на кинетике селективного растворения. Термодинамическая устойчивость разделяемых фаз по отношению к действию специально подобранных реагентов («растворителей») обеспечивает разделение даже прочно сросшихся минеральных частиц. Кинетическая селективность проявляется в электрохимическом способе разделения фаз, основанном на кинетике электрохимических процессов (поляризация, пассивация, транспассивация). Так, при анодном растворении сплава можно добиться такой поляризации электрода, которая обусловливает растворение одной фазы и пассивацию другой.

Разделение может быть также основано на различии в скоростях реакций растворения отдельных фаз при взаимодействии с растворителями. Например, при определении карбидов в чугуне или стали путем растворения их в разбавленных кислотах. После разделения отдельные фазы анализируют большей частью микрохимическим методом.

Не меньшее, а может быть, и большее значение имеют физические методы прямого исследования фаз с использованием, например, рентгеноэмиссионного микроанализа (электронного зонда) и других физических методов микроанализа.

17.3. Металлы и сплавы

Металлы и сплавы — материалы прежде всего черной и цветной металлургии и редкометаллической промышленности — играют важную роль и в машиностроении, электротехнике, электронике и многих других отраслях.

Качество этих материалов в значительной степени зависит от характера и содержания примесей, а свойства сплавов в свою очередь определяются специально вводимымн легирующими добавками металлической и веметаллической природы. Например, известно о вредном влиянии висмута, олова, сурьмы, кадмия, селена и мышьяка на свойства сплавов никеля и кобальта, применяющихся для изготовления лопастей турбин самолетов. Присутствие этих примесей в концентрациях выше 10^{-3}% вызывает трещины и разрушения лопастей турбин.

Задачи анализа металлов и сплавов многообразны: определение примесей, в том числе газообразующих (O, H, N, C, S), определение легирующих добавок, анализ отдельных фаз (включений). Иногда необходимо определить не только общее содержание компонентов в пробе, но и их распределение по площади или глубине.

При анализе металлов и сплавов большое практическое значение имеет атомно-эмиссионный метод, позволяющий проводить многоэлементный анализ. Внедрение мощных квантометров, сочетающихся с ЭВМ, резко увеличило в свое время скорость анализа и позволило одновременно определять до 20 элементов и более. Нашли применение также атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, фотометрический, реже — электрохимические методы анализа.

При определении примесей на уровне 10^{-5} % и ниже используют методы концентрирования и различные их комбинации с методами определения. Предпочтительны методы концентрирования, не требующие использования реагентов, например испареиие или сублимация. Так, микропримеси (Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) в сурьме с пределом обнаружения 10^{-6}—10^{-5}% определяли после отгонки основы в виде летучего трихлорида сурьмы. Для этого пробу помещали в кварцевую лодочку, на дно которой насыпали спектрально-чистый графитовый порошок, лодочку с пробой помещали в кварцевую печь и пропускали при 300 °C сухой HCl. Примеси адсорбировались графитовым порошком, полученный концентрат анализировали атомно-эмиссионным методом.

Весьма распространенными методами концентрирования микропримесей при анализе металлов и сплавов являются экстракция, сорбция, соосаждение. Например, осуществлен химико-атомно-эмиссионный анализ легированных сталей на содержание Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn с пределом обнаружения 10^{-7}—10^{-5}%. После растворения пробы примеси экстрагируют метилизобутилкетоном; экстракт после выпаривания на графитовом коллекторе анализируют указанным методом. Для определения Ce, La, Pr в углеродистой стали после растворения пробы примеси сорбируют на анионообменнике в виде хлоридных комплексов. Сорбент извлекают, сушат, смешивают с целлюлозой, прессуют, и полученную таблетку анализируют рентгенофлуоресцентным методом, который обеспечивает предел обнаружения 10^{-3}—10^{-2}%.

В табл. 17.1 даны примеры использования разнообразных методов концентрирования и определения в анализе металлов и сплавов.

Для определения так называемых газообразующих примесей (водорода, кислорода, азота, углерода, серы) применяют плавление в вакууме, реже активационный анализ, масс-спектрометрию. Внедрение экспресс-анализаторов, основанных на высокотемпературной экстракции, использовании электрохимических ячеек с твердыми электродами позволило сократить время анализа и упростить его.

Таблица 17.1. **Методики анализа металлов и сплавов с предварительным концентрированием**

Определяемые элементы	Объект анализа	Метод концентрирования	Метод определения	Предел обнаружения, %
Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Sn, Te, Tl, Zn, Zr, V	Ag	Экстракция: раствор О-изопропил-N-этилтиокарбамината в хлороформе	Атомно-эмиссионный	10^{-8}—10^{-6}
Bi, Cd, Cu, Sb, Zn	Сталь	Экстракция: раствор сульфата триоктиламмония в *о*-ксилоле или метилизобутилкетоне	Атомно-абсорбционный	10^{-5}—10^{-4}
As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn	Нержавеющая сталь	Экстракция: метилизобутилкетон	Искровая масс-спектрометрия	10^{-7}—10^{-5}
Ca,Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	W	Сорбция на комплексообразующем сорбенте Вофатит МС-50	Атомно-абсорбционный	
Bi, Sb, Sn	Pb	Соосаждение с гидроксидом железа (III)	»	0,5—5 мкг/г
V	Сталь	Соосаждение с 1-фенил-3-метил-4-каприноилпиразолоном-5	Рентгеиофлуоресцентиый	2 мкг
Se	Никелевые сплавы	Электролитическое выделение микроэлемента	Атомно-абсорбционный	—

Одним из важнейших методов контроля состава композиционных материалов является в настоящее время рентгеноспектральный микроанализ. Наряду с другими физическими методами его используют при анализе различных включений.

17.4. Высокочистые вещества

Потребность в особо чистых веществах велика. Это относится, например, к атомной промышленности, которой необходимы чистые уран, торий, бериллий, графит, цирконий, ниобий, натрий и др. Еще более чистые вещества требуются в электронике: кремний, германий, сера, селен, галлий, индий, мышьяк, сурьма, кадмий в элементном виде и в виде соединений, в частности типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$, много вспомогательных материалов: кислот, щелочей, солей и т. д. Для изготовления лазеров, люминофоров, сцинтилляционных материалов также нужны высокочистые вещества. Существенно возросли требования к чистоте веществ и материалов химической промышленности. Без высокочувствительных и достаточно надежных методов аналитического контроля нельзя было решить все эти важные проблемы. В настоящее время важна разработка методов определения примесей в особо чистых стеклах, которые требуются для волоконной оптики. Качество световодов зависит от содержания микроэлементов, которое может составлять 10^{-9}—10^{-7} %.

В принципе, в каждом природном веществе или промышленном материале присутствуют едва ли не все существующие в природе элементы, но в разных концентрациях. Восемь элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na и K), составляющих 98,6% массы земной коры, с наибольшей вероятностью присутствуют где только возможно. Причем элементы, широко распространенные в природе, редко удается определить при содержании ниже 10^{-7}—10^{-6}% из-за их присутствия в воде, реактивах, материалах посуды и т. д.

Само понятие чистого и особо чистого вещества неоднозначно и не очень определенно. Под особо чистым можно понимать вещество, свойства которого при дальнейшей очистке существенно не меняются. Таких результатов удалось достигнуть только для некоторых материалов.

Глубокая очистка часто приводит к проявлению уникальных свойств веществ. Так, бериллий, долгое время известный как твердый и хрупкий металл, после его очистки методом зонной плавки оказался ковким, тягучим, пластичным. Пластичность титана, циркония, вольфрама также растет с повышением чистоты металла. Очень чистые материалы обычно дороги, доступные их количества невелики.

При анализе чистых веществ требуется: 1) определение как малых концентраций, так и малых абсолютных количеств примесей; 2) иногда — анализ малых количеств пробы, содержащей к тому же ничтожные количества примесей, или чистых веществ в миниатюрном изделии (тончайшей полупроводниковой пленке); 3) нахождение способов различать объемную и поверхностную концентрации примесей; 4) анализ микровключений; 5) определение крайне малого отклонения содержаний основных компонентов от стехиометрического, например в полупроводниках типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. Доказано, что большинство соединений имеет нестехиометрический состав и что отклонения от стехиометрии, часто значительные, влияют на свойства твердых веществ, в частности на свойства полупроводников. Задачу здесь решает так называемая прецизионная аналитическая химия, одним из основных методов которой является высокоточный вариант кулонометрии.

Минимальный размер пробы $m_{мин}$, необходимый для определения следов компонента А, составляет

$$m_{мин} = \frac{100}{G_A} n c_{\min,P} = \frac{100}{G_A} n c_н V ,$$

где G_A — относительное содержание компонента А; n — число проб; $c_{\min,P}$ — предел обнаружения; $c_н$ — нижняя граница определяемой концентрации; V — объем раствора. (Иногда требуется больший размер пробы или больший объем раствора, чем это следует из уравнения.)

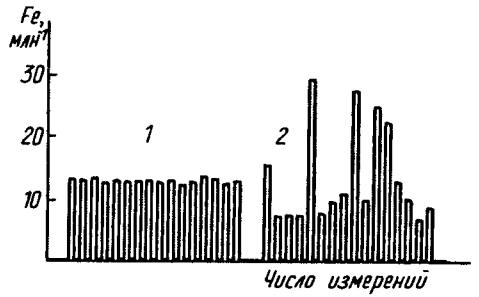


Рис. 17.1. Распределительная диаграмма результатов определения железа в чистом марганце из гомогенизированной пробы:
1 — массой 500 г; *2* — массой 10 г

Условием определения следовых количеств элементов в пробе является их равномерное распределение, например, в гомогенной жидкой или газообразной фазе; в этом случае погрешность анализа определяется только правильностью и воспроизводимостью метода. Другое дело — твердое вещество: примеси могут быть распределены в нем неравномерно. Вероятность неравномерного распределения примесей возрастает с уменьшением их содержания. Поэтому чем меньше содержание примесей, тем больше должна быть масса пробы для получения воспроизводимых результатов. Так, при определении примеси железа в чистом металлическом марганце, полученном электролизом, при работе даже с относительно большой пробой (10 г), состав которой не является представительным, значителен случайный разброс (рис. 17.1).

Для определения примесей в чистых веществах пригодны высокоселективные методы, обязательно с низким пределом обнаружения. К числу наиболее высокочувствительных методов относится радиоактивационный анализ. Большее значение приобрели методы атомной спектроскопии, основанные на использовании высокочастотной плазмы, прежде всего индуктивно связанной. Низким пределом обнаружения характеризуется атомно-абсорбционный метод с электротермическими источниками атомизации. Методами лазерной спектроскопии можно определять некоторые примеси на уровне единичных атомов, но в «тепличных» условиях.

Недостаточные чувствительность и разрешающая способность многих инструментальных методов анализа, влияние основных компонентов

на аналитический сигнал, негомогенность анализируемых твердых образцов, отсутствие стандартных образцов — все это требует использования предварительного, иногда многостадийного разделения и концентрирования микропримесей. Удаление матрицы в результате концентрирования значительно облегчает градуирование при определении и позволяет применять унифицированные образцы сравнения на единой основе.

Методы концентрирования микропримесей весьма разнообразны, главным образом применяют методы испарения, экстракции, сорбционного и электролитического выделения. Табл. 17.2 иллюстрирует определение микропримесей в концентратах после отгонки основных компонентов в результате химических превращений при анализе разнообразных, но простых по макроэлементному составу объектов.

Таблица 17.2. **Химико-атомно-эмиссионный анализ веществ высокой чистоты, основанный на отгонке основы из растворов после химических превращений**

Определяемые элементы	Объект анализа	Отгоняемое соединение	Реагент	Предел обнаружения, %
Al, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Si	As, As_2O_3	AsF_3	HF, Br_2	10^{-6}—10^{-5}
Al, As, Cu, Fe, Mg, Mo, Na, P, Pb, Si	B	$B(OCH_3)_3$	CH_3OH	10^{-5}—10^{-4}
Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V	Cr	CrO_2Cl_2	HCl, $HClO_4$	10^{-4}
Ag, Al, Be, Bi, Cd, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb	GeO_2	$GeCl_4$	HCl	10^{-6}—10^{-5}
Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	InAs	$AsBr_3$, $InBr_3$	HBr, Br_2	10^{-7}
Cd, Cu, Fe, Pb, Te, Tl	Se	$SeBr_4$	HBr	10^{-9}
Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V	Si	SiF_4	HF, HNO_3	10^{-6}—10^{-4}

При экстракционном разделении и концентрировании эффективным способом является экстракция определяемых микрокомпонентов, тогда как макрокомпоненты остаются в водной фазе. Наиболее часто для этой цели используют экстракцию хелатов (табл. 17.3). Для того чтобы увеличить число определяемых микрокомпонентов, извлекаемых за один цикл, можно применять смеси хелатообразующих реагентов и (или) смесь ор-

ганических растворителей (полярных кислородсодержащих и неполярных). Например, для анализа галогенидов щелочных металлов использовали экстракционную систему, включающую диэтилдитиокарбаминат натрия, купферон, триоктилфосфиноксид, хлороформ, что обеспечивало одновременное определение 20 элементов.

Таблица 17.3. **Анализ чистых веществ, основанный на экстракционном концентрировании**

Определяемые элементы	Объект анализа	Экстрагент	Метод определения	Предел обнаружения, %
Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Zn	KCl, NaCl, KBr, NaBr, NaI, KI, $CaCl_2$	Хлороформ + изоамиловый спирт: 8-гидроксихинолин + диэтилдитиокарбаминат	Атомно-эмиссионный	10^{-9}—10^{-7}
Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Ni	Стекло $B_2O_3 \cdot CaO$	Тетрахлорид углерода + изоамиловый спирт; 8-гидроксихинолин	»	10^{-6}—10^{-5}
Au	In, $NiCl_2$, $Al(NO_3)_3$	Хлороформ, 8-меркаптохинолинат цинка	Спектрофотометрия	10^{-6}—10^{-5}
Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn	P_2O_5	Тетрахлорид углерода + изоамиловый спирт; 8-гидроксихинолин +1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5	Атомно-эмиссионный	10^{-7}—10^{-5}

При анализе чистых веществ применяют также сорбционное концентрирование, например сорбцию на активных углях, комплексообразующих и ионообменных сорбентах, и соосаждение микропримесей на неорганических и органических коллекторах (табл. 17.4). Наиболее часто в этих системах микропримеси определяют атомно-эмиссионным или атомно-абсорбционным методом.

При работе с чистыми веществами особо следует обращать внимание на всевозможные источники загрязнений и тщательно контролировать потери в аналитическом цикле. Устранению систематических погрешностей способствует разложение пробы, концентрирование, а еще лучше и определение в одной замкнутой системе, совмещение этих операций во времени и пространстве. В этом случае потери микропримесей при проведении всех операций минимальны. Например, в целях улучшения метрологических характеристик при концентрировании микропримесей (отгонка матричных компонентов) отгонку матрицы проводят в жидко- и газофазных автоклавах.

Таблица 17.4. **Анализ чистых веществ, основанный на концентрировании (сорбция и соосаждение) и определении атомно-абсорбционным методом**

Определяемые элементы	Объект анализа	Метод концентрирования	Предел обнаружения
Ag, Cu, Fe, Hg, In, Mn	Mg и $Mg(NO_3)_2$	Сорбция на активном угле	0,014—13 нг/г
Ca, Dy, Eu, Fe, Pb	H_3PO_4	Сорбция на ионообменнике гидратированном оксиде циркония	
Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	NH_4F, HF	Соосаждение с фторидом кальция	
Bi, Sb, Sn	Pb	Соосаждение с гидроксидом железа(III)	0,5—5 мкг/г

Во избежание загрязнений из окружающей среды, в процессе переработки и подготовки пробы необходимо работать в особо чистых помещениях или на специальных чистых рабочих местах, которые аэрируются ламинарными потоками профильтрованного воздуха (рис. 17.2). Например, глубокое обеспыливание воздуха лабораторных помещений позволяет по крайней мере на два порядка снизить пределы обнаружения алюминия, железа, кремния, т. е. элементов, которые присутствуют во всех материалах. Для достижения низких пределов обнаружения необходимо использовать очищенные реактивы, приборы, не выделяющие в атмосферу примеси, посуду из индифферентных материалов, в частности из синтетического кварца и фторопласта, чтобы избежать адсорбции микропримесей на стенках посуды. Проведение контрольного опыта позволяет исключить систематическую погрешность, связанную с загрязнением извне, а также с потерями из-за улетучивания или недоизвлечения микрокомпонентов (см. гл. 2).

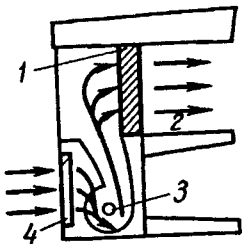


Рис. 17.2. Рабочее место, аэрируемое ламинарным потоком воздуха:
1 — высокопроизводительный аэрозольный фильтр; *2* — чистое рабочее место; *3* — вентилятор; *4* — предварительный фильтр

17.5. Геологические объекты

К этой группе относятся руды, горные породы, минералы, нерудные полезные ископаемые, в частности строительные материалы, соли и др. Результаты анализа объектов минеральной природы необходимы прежде всего геологической службе и отраслям промышленности, потребляющим минеральное сырье, — черной и цветной металлургии, химической индустрии, промышленности строительных материалов. В результате аналитических исследований были решены важные геологические проблемы, в том числе открытие новых месторождений.

В нашей стране анализ геологических объектов выполняется в сотнях лабораторий. Эти лаборатории выполняют огромное число анализов — полуколичественных и количественных. Например, при поиске скрытых месторождений полезных ископаемых методом полуколичественного атомно-эмиссионного анализа в геологической службе недавно анализировали по несколько миллионов проб в год.

Количественный анализ проводят главным образом с использованием различных физических методов. Даже классический так называемый силикатный анализ (анализ силикатных пород) выполняют сейчас в основном с использованием физических методов, из которых наиболее перспективен рентгенофлуоресцентный.

В арсенале аналитической химии имеется большой выбор физических методов анализа, и возникает необходимость разработки критериев, позволяющих решать, какой из них следует применять. В число критериев оценки методов и их комбинаций должны входить метрологические показатели, в частности чувствительность и селективность метода, а также экономические показатели. Кроме того, использование физических методов анализа невозможно без стандартных образцов, и часто основным препятствием к применению того или иного метода является их отсутствие. Стандартные образцы для своих целей геологическая служба готовит, как правило, собственными силами.

При анализе геологических объектов определяют содержание макро- и микрокомпонентов. Применительно к геологическим объектам микрокомпонентами обычно считают компоненты, содержание которых не превышает 0,01%. Определение микрокомпонентов в минеральном сырье — сложная задача из-за разнообразия состава объектов, форм макро- и микроэлементов и вытекающей из этого потребности в разнообразных стандартных образцах.

Для определения макрокомпонентов и отдельных компонентов со средним содержанием (обычно не менее 0,01%) применяют рентгенофлуоресцентный метод. Этот метод рекомендован для определения урана, тория, меди, цинка, свинца, молибдена, ниобия и некоторых других элементов.

Из ядерно-физических методов в анализе минерального сырья получили распространение нейтронно-активационный метод для определения тантала, цезия, железа, гамма-активационный для определения золота и серебра, фотонейтронный для определения бериллия, рентгенорадиометрический для определения железа, марганца, вольфрама, олова, ртути и многих других элементов, ядерная гамма-резонансная спектроскопия для определения олова, простой радиометрический метод для определения урана, тория и калия.

В анализе геологических объектов применяется концентрирование микрокомпонентов. Например, определение благородных, редкоземельных и радиоактивных металлов почти невозможно без применения таких методов. Наиболее распространены сорбция, экстракция, соосаждение и отгонка микрокомпонентов; для концентрирования благородных металлов — пробирная плавка. При анализе минерального сырья основным приемом концентрирования является извлечение микрокомпонента, так как обычно матрица сложна и очень трудно добиться ее эффективного отделения. В табл. 17.5 даны примеры концентрирования микроэлементов при их определении в разнообразных объектах.

При анализе геологических объектов важно не только определение общего содержания макро- и микрокомпонентов, но часто необходимо знать, в какой форме они присутствуют.

Отдельные формы, образующие фазы, например оксиды, сульфиды, сульфаты и т. п., часто выделяют избирательным растворением. Однако эти приемы в значительной мере эмпирические, так как теоретические основы подбора селективных растворителей развиты недостаточно. Из физических методов фазового анализа наиболее часто используют рентгеноспектральный микроанализ.

17.6. Объекты окружающей среды

Химический состав атмосферы, природных вод, почв формируется не только за счет естественных, но и антропогенных факторов и, в частности, в результате поступления загрязнений и связанных с ними химических превращений. Выбросы в биосферу нередко превышают ее естественные возможности к самоочищению и приводят к тому, что в почвах, природных водах, приземном слое воздуха, флоре и фауне возрастает содержание токсичных элементов — As, Cd, Hg, Pb, Se и др. Загрязнения являются результатом неполного и нерационального использования добываемых природных богатств и продуктов промышленного производства и, главным образом, несовершенства технологии. Например, многие

Таблица 17.5. **Определение отдельных компонентов в геологических объектах с использованием различных методов концентрирования**

Определяемый элемет	Объект анализа	Метод концентрирования	Метод определения	Предел обнаружения
Ag	Известняк, гранит, диорнт, пегматоидная порода	Экстракция; 0,05 М раствор дифенилтиомочевины в хлороформе	Атомно-абсорбционный с пламенной н электротермнческой атомизацней	0,1 мкг/мл
Ag, Au	Кварц, лимонит, разнообразиые нзверженные породы н тектоиты	Экстракция: 0,1 М раствор ди-*н*-бутилсульфид в толуоле (Au) н 0,05 М раствор дифенилтиомочевины в хлороформе (Ag)	Атомио-эмнссноиный	0,01 г Ag, 0,05 г Au
Ir, Pd, Pt, Ru	Мннералы, горные породы	Экстракцня: N,N'-гексаметилен-N'-феиилтиомочевнна, хлороформ	Искровая масс-спектрометрня	$1{,}6\cdot10^{-6}$ %
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	Мннералы, цемент	Сорбция на активном угле комплексов с диэтилдитиофосфатом	Атомио-абсорбцнонный	
Bi, Co, Ni	Геологические объекты	Сорбция на сорбенте Chelex-100 (хелатообразующая группа иминодиуксусной кислоты)	Рентгенофлуоресцентный	
Zr	Силнкатные породы	Соосаждеине с гидроксидом железа (III)	Атомно-эмнсснонный с нндуктнвно связанной плазмой	0,32 мкг/г породы
Редкоземельные элементы (14 элементов)	Горные породы, мннералы, метеориты, лунный грунт	Соосажденне с гидроксидом железа (III)	Нейтронно-активацнонный аиализ	10^{-7}–10^{-5} %
Ag, Au	Сульфидные руды н продукты их переработкн	Пробириая плавка	Атомно-абсорбцнонный	0,1—0,2 г/т Ag, 0,005 г/т Au

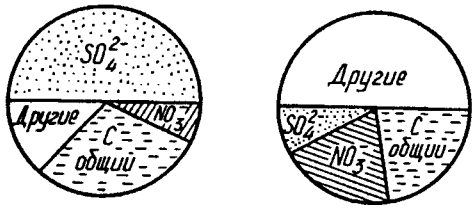
химические производства поставляют вредные жидкие и газообразные отходы. Источником загрязнения воздуха свинцом, особенно в городах, служит тетраэтилсвинец, добавляемый в бензин. Особое беспокойство вызывают такие загрязнители, как нефтепродукты, моющие средства, пестициды, удобрения и продукты их разложения.

От аналитика требуется дать достоверную нформацню о составе объектов окружающей среды, прежде всего ндентифнцировать вредные неорганнческие н органнческне компоненты, установить их содержанне, форму, в которой онн присутствуют в воздухе, атмосферных осадках, почвах, водах суши н морей, донных отложеннях.

Контроль чнстоты атмосферы, хнмического состава почв, природных и сточных (ие говоря уже о питьевых) вод осуществляется системой контрольных пунктов. Такой контроль позволяет, в прнцнпе, не только зафнксировать степень загрязненности того или нного объекта, но н установить нсточннк загрязненнн н локализовать его, оценить эффективность нспользуемого метода или мероприятия по очистке, ликвидацнн отходов, создаиню малоотходной технологин. Оценка качества атмосферного воздуха н вод проводится по предельно допустимым концентрациям (ПДК) компонентов. Предъявляются довольно жесткие требования к качеству воды н воздуха: содержанне нормируемых компонентов колеблется в пределах 100—1000 мкг/л (для весьма токсичных 1—2 мкг/л) для воды н 1—100 мкг/м^3 (н даже менее) для воздуха. Следовательно, возннкает основная трудность при аиализе этих объектов — определенне компонентов на уровне концентраций до 10^{-7}—10^{-10}%.

Воздух. В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов (NO, NO_2, CO, SO_2 и др.), паров (преимущественно органических веществ с температурой кипения до 230—250 °С) и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей. Многие примеси, поставляемые источниками в газообразном виде, преобразуются в аэрозольные частицы. Инициирующая роль в формировании аэрозолей принадлежит солнечному свету. Например, путем фотохимических превращений диоксид серы переходит в серную кислоту и сульфаты. В атмосфере, первично загрязненной органическими соединениями и оксидами азота (NO и NO_2), например, возникают органические азотсодержащие соединения, пероксиацетилнитрат $CH_3CO-OONO_2$ — соединение, впервые зарегистрированное в Лос-Анджелесе, а затем во многих местах. Оно отличается повышенной токсичностью и относительно устойчиво.

Органическне аэрозолн, так же как н неорганическне, имеют естественное н антропогенное пронсхожденне. Естественная дымка над лесами возннкает прн аэрозолеобразовании терпенов — веществ, выделяемых растениями, с участием озона н свободных раднкалов. В промышлеиных районах состав аэрозолей опре-



а *б*

Рис. 17.3. Приближенный процентный состав по массе серо-, азот- и углеродсодержащих аэрозолей: *а* — высокодисперсная фракция; *б* — грубодисперсная фракция

деляется специфическим характером выбросов предприятий, физико-химическими процессами в атмосфере и другими факторами, а концентрации компонентов в воздухе и аэрозолях меняются в достаточно широком диапазоне, достигающем 2—4 порядков. Существенно различаются по составу высокодисперсные и грубодисперсные фракции аэрозолей. Как правило, во фракции 0,3—1 мкм доля сульфатов иамного выше, чем нитратов. В грубодисперсной фракции с диаметром частиц > 2,5 мкм часто преобладают нитраты (рис. 17.3). Различно содержание элементов в аэрозолях морского и почвенного происхождения, например NaCl обычно в десятки раз больше в морских аэрозолях.

Для контроля состава воздуха широко используют автоматические газоаиализаторы. Промышленностью выпускаются автоматические газоанализаторы для определения кислорода, водорода, оксида и диоксида углерода, горючих газов и паров в воздухе. Есть приборы, позволяющие определять диоксид серы, аммиак, этилен. Разрабатываются и иногда реально примеияются лазерные дистанционные анализаторы (лидары) для анализа атмосферного воздуха. Особую ценность таких анализаторов представляет их способность определять в верхних слоях атмосферы концентрацию озона. Озон — жизненно важный для нашей планеты газ, образующий надежный «щит» всему живому на Земле.

Отбор проб воздуха является существенным этапом, так как результаты самого точного, тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл при неправильном отборе проб. Газообразные или парообразные примеси собирают в жидкие поглотительные растворы и на зерненые сорбенты: кремнезем, активный уголь, полимерные сорбенты и др., а также на пленочные сорбенты, инертные носители или жидкие неподвижные фазы, нанесенные на твердые носители с высокоразвитой поверхностью (см. гл. 3). Для извлечения из воздуха веществ в виде аэрозоля используют фильтры из тонковолокнистого материала — бумажные, мембранные, стеклянные. При отборе проб в жидкие поглотительные среды определяемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с компонентами поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов применяют дистиллированную воду, кислоты, органические растворители, спирты, смешанные растворы. Для отбора пробы воздуха используют абсорберы (поглотительные приборы) разной

конструкции. При правильном выборе поглощающего раствора в некоторых случаях проводят раздельное определение веществ непосредственно в процессе отбора проб. Эффективность абсорбционного концентрирования повышается, если примеияют поглотитель с пористой пластинкой, обеспечивающей большую поверхность контакта фаз.

При низких концентрациях вредных веществ в воздухе и недостаточиой чувствительности метода определения необходимо проводить концентрирование веществ из больших объемов воздуха, который затруднительно отобрать в жидкие среды вследствие улетучивания последних и потерь определяемого вещества. Для этого используют твердые сорбенты, которые помещают в специальные трубки различной конструкции. Вещества улавливают как на иеподвижный, так и на «кипящий» слой сорбента. При отборе проб на «кипящий» слой в качестве сорбента часто используют кремнезем, так как его зерна обладают достаточной механической прочностью, а при отборе на неподвижный слой — активные угли, кремнезем, полимерные сорбенты, синтетические молекулярные сита (цеолиты), насадки для хроматографических колонок. Используют также непористые сорбенты — карбонат калия, сульфат меди, хлорид кальция и др. Преимуществом использования таких сорбентов является очень простая десорбция, в том числе одновременное переведение в раствор как самого сорбента, так и сорбированных на его поверхности веществ.

Для эффективного и быстрого отбора примесей из воздуха используют пленочные сорбенты, представляющие собой стеклянную крошку с размером зерен 3—5 мм, обработанную раствором, образующим пленку. Распространеиа сорбция паров ртути из воздуха иа посеребренных стеклянных шариках, золотой проволоке или пластине либо на носителе с нанесенным слоем золота; сорбция диметилртути — иа покрытых серебром и платиной стеклянных шариках.

Твердые сорбенты селективно извлекают те или иные вещества. Так, цеолиты избирательно улавливают из воздуха различные углеводороды. Гидроксид калия задерживает фенол и формальдегид и пропускает эпихлоргидрин.

При отборе из воздуха нестабильных и реакционно-активных соединений примеияют криогенное концентрирование. Для охлаждения используют различные смеси и отдельные вещества, в частности жидкий воздух (–147 °С), жидкий кислород (–183 °С), жидкий азот (–196 °С). В табл. 17.6 приведены иекоторые примеры криогенного концентрирования токсичных веществ из воздуха.

Для концентрирования веществ, находящихся в воздухе в виде аэрозолей, обычно используют фильтрацию. При анализе атмосферных аэрозолей прокачивают воздух через фильтры «Ватман», «Миллипор», «Тайо», стекловолокнистые, графитовые материалы, фильтрующую ткань различ-

ного размера. Так, фильтры из волокнистого фильтрующего материала, импрегнированные тонкодисперсным активным углем, обладают хорошей задерживающей способностью к аэрозолям: парам алифатических спиртов (кроме метилового), карбоновых кислот (кроме муравьиной), амидов муравьиной кислоты, этиленгликоля, капролактама и др. Аэрозольные фильтры удовлетворяют всем требованиям, необходимым при анализе аэродисперсных систем; сквозь фильтры можно прокачивать большие объемы воздуха (до 10 000— 15 000 м^3), что позволяет накопить достаточные для анализа количества веществ.

Таблица 17.6. **Условия криогенного концентрирования из воздуха некоторых химических соединений**

Сорбент	Вещества	Температура концентрирования, °С
Активные угли	Легколетучне углеводороды н хлорпроизводные	–120
Молекулярные сита	Оксид углерода	–185
Карбопак В	N-Нитрозосоеднненя	–78
Снлохром С-80	Сероводород	–78
Порапак Q	Циановодородная кислота (из выхлопных газов)	–78
Хромосорб с силиконом	Органическне соединения свинца	–183
Стекловолокио	Дноксид хлора	–80

Для концентрирования тетраалкильных соединений свинца из воздуха фильтрацию сочетают с вымораживанием в ловушке, заполненной стеклянными шариками. Для разделения аэрозолей по частицам различных размеров используют пробоотборники, состоящие из нескольких секций с фильтрами, через которые отбираемый воздух проходит с различными скоростями. Результаты исследований отдельных фракций аэрозолей позволят получить информацию о распределении элементов, на основании которых можно судить о природе аэрозольных частиц.

Атмосферную пыль выделяют из воздуха методами электростатического и ударного осаждения.

Для анализа сконцентрированных веществ непосредственно на твердом сорбенте широко применяют многоэлементные методы — рентгенофлуоресцентную спектроскопию, нейтронно-активационный анализ. Так, этими методами на одном фильтре было определено одновременно до 40 элементов.

Но часто возникает необходимость извлечения микрокомпонентов из твердых сорбентов или фильтров, поскольку методов, позволяющих определить компоненты непосредственно на сорбентах и фильтрах, не так уж много. Основными способами извлечения веществ являются экстракция растворителями, термодесорбция, способ равновесной паровой фазы. Определяют вещества различными инструментальными методами: хроматографическими, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным, электрохимическими, масс-спектрометрией и хромато-масс-спектрометрией. Ниже приведены примеры определения ряда элементов:

Определяемые микроэлементы	Метод анализа
Ag, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ti, V, Zn н др. (около 22 элементов)	Атомно-эмнссионный с ниндуктивно связанной плазмой
Se, Te	Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Ионная хроматография

Одним из основных методов анализа воздуха является хроматография. В каждом случае можно выбрать такой детектор, характеристики которого в наибольшей степени соответствуют задачам анализа (табл. 17.7).

Таблица 17.7. **Детекторы для определении веществ в воздухе**

Тнп детектора	Класс соединенй	Предел обнаружения, г
Ионнзацнн пламенн	Органнческне	10^{-10}
Электронного захвата	Галоген- н кислородсодержащне	10^{-13}—10^{-12}
Пламенно-фотометрнческнй	Соеднненя серы н фосфора	
Термононный	Азот-, серо- н фосфоросодержащне	10^{-13} (азот) 10^{-15} (фосфор)
Фотононнзацнонный	Органические	10^{-12}

Наблюдают за загрязнением атмосферы на стационарных маршрутных и передвижных постах. Стационарные посты служат для проведения систематических наблюдений и оборудованы соответствующей аппаратурой для отбора проб воздуха и последующего анализа, а также газоанализаторами непрерывной регистрации содержания вредных примесей. Передвижные посты служат для разовых наблюдений в зонах непосредственного влияния выбросов.

Природные и сточные воды. Особенность объектов окружающей среды, в частности вод, заключается в том, что они, как правило, многокомпонентные. В природных и сточных водах содержится большое число

разнообразных неорганических, органических, органоминеральных веществ природного и техногенного происхождения. Так, в природных водах России нормируется более тысячи компонентов, в основном органических. Вода может содержать эти вещества как в истинно растворенном состоянии, так и в коллоидном и в виде суспензий и эмульсий. Из-за различной токсичности тех или иных форм соединений одного и того же элемента (разный состав комплексов, степень окисления элемента и др.) необходимо не только определять валовое содержание веществ, но и проводить вещественный анализ. Особое значение приобретает изучение состояния тяжелых металлов в природных водах, изучение их подвижности. Большую опасность для водоемов представляют нефтепродукты, пестициды, попадающие со стоками с полей за счет десорбции из почв, фенолы, присутствующие в бытовых сточных водах и в разнообразных производственных стоках.

Способы отбора пробы воды зависят от цели, которая ставится перед аналитиком. Для хранения воды нужно пользоваться посудой из боросиликатного стекла (пирекс) или, лучше, из полиэтилена.

При длительном хранении могут произойти существенные изменения в составе предназначенной для анализа воды. Поэтому, если нельзя начать анализ воды сразу или в крайнем случае через 12 ч после отбора пробы, нужно консервировать пробу для стабилизации ее химического состава. Если вода содержит суспендированные вещества, то либо их отделяют фильтрованием или центрифугированием, либо все переводят в растворенное состояние.

Качество воды предварительно оценивают по так называемым обобщенным, или суммарным, показателям: цвет, прозрачность, запах, пенистость, кислотность и щелочность, общее содержание углерода, азота, иногда серы, химическое (ХПК) и биохимическое (БПК) потребление кислорода, объем грубодисперсной фазы.

Определение общего содержания углерода, связанного в органические соединения, можно проводить с использованием автоматических анализаторов. Помимо углерода определяют общее содержание азота (общий азот) и азота органических соединений по методу Кьельдаля; для определения общего содержания серы прежде всего окисляют ее до сульфат-ионов, затем определяют содержание последних гравиметрическим или титриметрическими методами. Для определения анионов в воде часто используют методы ионометрии и ионной хроматографии. Тяжелые металлы (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni) определяют методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии.

Все металлы, присутствующие в воде, за редким исключением (щелочные металлы) образуют комплексы с органическими соединениями и анионами (хлорид-, сульфат-ионами и др.). Присутствие больших количеств органических ве-

ществ, а также таких анионов, как цианид-ион, может вызвать затруднения при определении не только тяжелых металлов, но и щелочных и щелочноземельных. Поэтому при определении металлов пробу предварительно обрабатывают. Органические вещества удаляют сухим или мокрым сжиганием; для удаления цианидионов рекомендуется обрабатывать пробу гипохлоритом в щелочной среде.

При анализе природных и сточных вод на содержание микроэлементов последние предварительно концентрируют и разделяют, используя различные варианты испарения, экстракцию, сорбционные методы (особенно те, в которых используют ионообменные мембраны и комплексообразующие сорбенты) и соосаждение (табл. 17.8). Реже применяют электрохимические методы, осаждение и флотацию.

Разработка методов определения органических веществ в водах идет по двум направлениям: определение содержания каждого индивидуального вещества и суммарного содержания различных групп органических веществ. Каждая задача решается различными способами. Основной путь в первом случае — предварительное концентрирование, сопровождаемое иногда предварительным разделением веществ, применение различных видов хроматографии (газожидкостной, тонкослойной и др.), использование сложных комбинированных приборов, в которых за хроматографическим разделением следует идентификация с помощью масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и т. п. Определение индивидуальных органических веществ, особенно в сточных водах, связано с большими трудностями. Это, во-первых, необходимость большого набора химически чистых органических веществ, которые могли бы служить образцами сравнения при идентификации обнаруженных в воде соединений и количественном их определении. Например, данные анализа даже питьевых вод из нескольких городских водопроводов в США показали в них присутствие от 50 до 100 различных органических веществ. Во-вторых, почти полное отсутствие сведений о том, как ведет себя то или иное из обнаруживаемых в водах органических веществ в различных процессах химической и биохимической очистки.

Второе направление — выделение из воды органических веществ при одновременном их разделении на группы соединений, связанных друг с другом общностью физических или химических свойств. Особое внимание обращается на выделение той группы, в которую входят наиболее токсичные вещества. Для выделения групп органических веществ используют экстракцию, сорбцию, отгонку и др. Для их идентификации и количественного определения применяют все виды хроматографии, фотометрию, люминесценцию. Например, для определения пестицидов, которые по химическим свойствам классифицированы на три основные группы (хлорорганические, фосфорорганические пестициды и *симм*-триазиновые гербициды), используют методы газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Амины определяют фотометрическим методом.

Таблица 17.8. **Методы анализа природных и сточных вод с предварительным концентрированием микроэлементов**

Определяемые элемеиты	Объект анализа	Особенности пробоподготовки	Метод коицентрирования	Метод определения	Предел обнаружения
Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn	Речная вода	Добавляют HNO_3 (конц.)	Испарение	Атомно-эмнссионный метод с индуктивно связанной плазмой	0,03—4,8 мкг/л
As, Se	Вода, атмосферные осадки, ткани рыб	Добавляют $K_2S_2O_8$ и HCl	Испарение с последующей генерацией гидридов	То же	0,02—0,03 мкг/мл
K	Буровые воды	Фильтрация	Экстракция калия диметилдибензо-18-краун-6 в присутствии пикрат-иона	Фотометрия	5 мкг/мл
Hg(II), $HgCl_2$ метил- и этилртуть	Сточные воды	Добавляют HNO_3 и $K_2Cr_2O_7$	Экстракция Hg(II) 0,1%-ным раствором диэтилдитиокарбамината свинца в CCl_4; экстракция органических соединений ртути бензолом из раствора HCl в присутствии мочевины	Нейтроино-активациоиный анализ	

Продолжение табл. 17.8

Определяемые элементы	Объект аиализа	Особеиности пробоподготовки	Метод коицентрироваиия	Метод определения	Предел обнаружения
Sb(III), Sb(V), Se(IV), Se(VI)	Морские воды		Сорбция пирролидиндитиокарбаминатов на силикагеле с привитой фазой Бондапак Порасил В	Атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией	7—50 мг/л
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn	Морские воды		Сорбция иа комплексообразующем сорбенте Chelex-100	Искровая масс-спектрометрия	нг/мл
Ag, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Sn, V, Zn, Zr	Природные воды	Фильтрация, добавляют $K_2S_2O_8$ и иагревают до кипения (50 мин)	Соосаждение с пирролидиндитиокарбаминатом кадмия или кобальта	Рентгеиофлуоресцентный	
Cd(II), Co(Il), Cr(III), Cu(II), Mn(II), V(VI), Zn	Морские воды		Соосаждение с1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	Нейтронно-активационный анализ	5 нг — 0,3 мкг

Существующие нормы предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде водоемов 0,3—0,5 мг/л; за нефтепродукты при анализе вод принимают сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, т. е. сумму алифатических, алициклических и ароматических углеводородов. В качестве арбитражных методов определения нефтепродуктов приняты гравиметрический, газохроматографический и ИК-спектроскопия.

Созданы автоматизированные станции для контроля качества вод рек и озер. Для определения органических веществ часто используют газовую хроматографию в непосредственном сочетании с масс-спектрометрией или ИК-спектроскопией и обработкой результатов с помощью ЭВМ.

Определение компонентов морской воды в последнее время все чаще проводят методами дистанционного анализа. Например, фторид-ион определяют с помощью датчика, основанного на использовании ионселективного электрода; сумму гуминовых и фульвокислот в водохранилищах можно определять с помощью спектрометров, установленных на самолетах.

Анализ почв. Элементный состав почв — важнейший показатель химического состояния почв, их свойств, генезиса и плодородия.

По абсолютному содержанию в почвах элементы могут быть объединены в три группы. Первая группа — макроэлементы: прежде всего кремний и кислород, содержание которых составляет десятки процентов, а в сумме они могут составлять 80—90% массы почвы; сюда же относятся Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C, содержание которых в почве меняется от десятых долей до нескольких процентов. Во вторую группу, которую можно отнести к промежуточной, входят Ti, Mg, N, P, S, H, их количество в почвах выражается сотыми и десятыми долями процентов. Микро- и ультрамикроэлементы содержатся в почвах в количествах $n \cdot 10^{-10} - n \cdot 10^{-3}$ %; это прежде всего биологически активные элементы B, Cu, I, Mn, Mo, Zn, довольно часто встречаются Cl, Cr, Ni, V и, наконец, внесенные путем загрязнения As, Be, Br, Cd, F, Hg, Pb, Sb, Se, Tl и др.

Содержание элемента показывает, как долго та или иная почва потенциально может обеспечить растения при условии полной мобилизации запасов. Например, высокое содержание углерода и азота (преимущественно в виде органических соединений) обычно считают признаком плодородной почвы. Высокий уровень накопления хлора приводит к неблагоприятным условиям для растений. Поэтому необходимо осуществлять аналитический контроль за состоянием почв постоянно и на больших площадях.

Особое место в химии почв заиимают микроэлементы, которые играют важную физиологическую роль. Эти микроэлементы при достаточно низком содержании оказывают положительное влияние на развитие организмов в почвах, но в повышенных количествах — токсичное действие. Например, бор — типичный и очень важный микроэлемент, повышает урожайность сахарной свеклы, овощей, льна, клевера, но избыток бора в травах и кормах приводит к заболеванию животных.

Особо опасно повышение концентрации в почвах микроэлементов техногеиного происхождения, обусловленное выбросами промышленных предприятий и транспорта, бытовыми отходами, а также накоплением в почвах остаточных количеств компонентов минеральных удобрений. К числу таких элементов прежде всего следует отнести As, Cd, Hg, Pb, F. Загрязнение почв фтором, так же как тяжелыми металлами, представляет значительную опасность для почвенного покрова, снижает плодородие почв, вызывает их деградацию.

Все методы определения общего содержания элементов основаны на предварительном разложении образца кислотами (H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HCl, HF) или щелочами и последующем определении элементов в растворах химическими и инструментальными методами. Так, общее содержание азота в пробе определяют по методу Кьельдаля. В последнее время используют автоматические анализаторы с трубкой для сжигания образца в токе кислорода над катализатором и определением компонентов хроматографическим методом, что позволяет из одной навески определить углерод, водород и азот.

Определению микроэлементов обычно предшествуют стадии их концентрирования и разделения. Для этого используют разнообразные методы — более часто сорбционные и экстракционные и реже электрохимические и соосаждение.

Наиболее важными являются вещественный и молекулярный анализ почв — идентификация и количественное определение различных форм индивидуальных органических, минеральных и органоминеральных веществ, определяющих почвенную массу. Так, например, основные биогенные элементы азот, фосфор и сера в почвах представлены разнообразными органическими и неорганическими соединениями, причем во всех устойчивых степенях окисления.

Набор входящих в состав почв органических веществ очень велик, а содержание отдельных соединений или групп соединений меняется от целых процентов до следовых количеств. Различают специфические органические соединения — это высокомолекулярные соединения кислотной природы; они представлены гумусовыми кислотами и прогуминовыми веществами. Гумусовые кислоты экстрагируют из почв 0,1—0,5 М растворами щелочей (обычно NaOH), а затем по растворимости разделяют на гуминовые, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Неспецифические органические вещества, главным источником которых служат растительные и животные остатки, включают такие соединения, как лигнин, флавоноиды и дубильные вещества, пигменты, липи-

ды, углеводы и азотсодержащие соединения: белки, полипептиды, аминокислоты, аминосахара, нуклеиновые кислоты и их производные, хлорофилл, амины и др. К неспецифическим веществам относятся только те компоненты, которые присутствуют в почве в свободном виде или в составе сложных веществ растительного или животного происхождения, но не входят в состав гумусовых кислот.

Для определения группового и фракционного состава органических веществ почв используют несколько методов, основу которых составляет последовательное растворение фракций веществ различными растворителями. Например, при обработке пробы 0,05 М раствором H_2SO_4 в раствор переходят фульвокислоты свободные и связанные с подвижными оксидами. Раствором NaOH (0,1 М) извлекают гуминовые кислоты, свободные и связанные с подвижными оксидами и с кальцием, а также фульвокислоты, связанные с кальцием. После обработки 0,1 М раствором NaOH остаток обрабатывают 0,02 М раствором NaOH при нагревании на водяной бане и в раствор переходят гуминовые кислоты и фульвокислоты, прочно связанные с устойчивыми оксидами и глинистыми минералами. В остатке определяют нерастворившиеся органические вещества. Липиды из почвы экстрагируют смесью этанола и бензола. В каждой фракции определяют средний элементный состав (содержание C, H, O, N) и используют различные приемы интерпретации элементного состава. В основе этого вида анализа лежит вычисление атомных отношений H:C и O:C. Например, отношение H:C гуминовых кислот черноземов равно 0,83.

Термические методы анализа позволяют получить информацию об элементном составе гумусовых кислот. По элементному составу можно получить только общее представление о типе строения гумусовых кислот или о соотношении алифатических и циклических компонентов.

Молекулярный и структурно-групповой анализ органических компонентов почв осуществляют методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрии, ЯМР. Молекулярные массы гумусовых кислот определяют оптическими методами и гельфильтрацией; сведения о размере и форме молекул можно получить методами электронной микроскопии. Для идентификации гумусовых кислот используют обычно одновременное определение нескольких химических и физических показателей. К наиболее существенным и надежным показателям относятся элементный состав, формы соединений, например N, P, S, степень конденсированности и оптические свойства гумусовых кислот.

Характерная черта любой почвы — ее многофазность; одно и то же соединение может входить в разные фазы и поэтому в неодинаковой степени участвовать в химических реакциях. Так, карбонат кальция может быть представлен кристаллами кальцита или арагонита. Основной элемент — кремний — представлен двумя главными группами минералов: диоксидом кремния и группой силикатов и алюмосиликатов (полевые шпаты, пироксены, амфиболы, большая группа глинистых алюмосиликатов со слоистой структурой и др.). Преобладающая часть неорганических фосфатов в большинстве почв представлена минералами апатитовой группы. Свойства почвы существенно зависят от ее фазового состава. Один из способов фазового анализа состоит в избирательном растворении отдельных составляющих фаз. Так, для определения групп минеральных соединений фосфора в почвах пробы обрабатывались растворами кислот, щелочей и солей. Например, при обработке пробы 1%-ным раствором сульфата аммония и 0,25%-ным раствором молибдата аммония (pH 4,8) извлекают фосфаты щелочных металлов и аммония, кислые и свежеосажденные фосфаты кальция и магния; при обработке 0,5 М раствором фторида аммония (pH 8,5) растворяются фосфаты алюминия (типа варисцита, вевеллита и др.); при действии 0,1 М раствора NaOH в раствор переходят фосфат-ионы из минералов типа штренгита, дюффренита и значительная часть органофосфатов; в результате действия 0,25 М H_2SO_4 высвобождаются фосфаты, связанные в высокоосновные фосфаты кальция типа апатита.

Полный анализ почвенных растворов основан на определении активности ионов и соединений и учета всех видов форм, в которых они находятся в растворах. Почвенный раствор — это жидкая фаза почвы в природных условиях. Водные, разбавленные солевые и кислотные вытяжки до некоторой степени имитируют почвенные растворы. В почвенных растворах осуществляются важнейшие биохимические процессы; растения и микроорганизмы черпают необходимые им вещества главным образом из почвенного раствора. Например, повышение кислотности почвенного раствора может негативно влиять на растения, поскольку это приводит к повышению концентрации токсичных для растений ионов, к изменению доступности растениям элементов питания и т. д. Для определения активности ионов в почвенных растворах преимущественно используют ионселективные электроды. В почвенных растворах концентрацию щелочных и щелочноземельных элементов определяют методом фотометрии пламени; для определения большой группы элементов используют метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Большое влияние на химическое состояние почв оказывают окислительно-восстановительные процессы. Слишком низкие потенциалы, возникающие при интенсивно идущих восстановительных реакциях, как и слишком высокие потенциалы, вызывающие накопление соединений с элементами в высших степенях окисления, создают неблагоприятные условия и снижают продуктивность большинства возделываемых культур. Обычно двумя способами осуществляют контроль за окислительно-восстановительными процессами в почвах: прямое определение окислительно-восстановительного потенциала потенциометрическими методами и определение химическими и инструментальными методами концентраций различных форм соединений, элементы в которых находятся в разных степенях окисления.

Существует общегосударственная система наблюдений и контроля за состоянием и уровнем загрязнений природной среды. Частью общей системы контроля является почвенный мониторинг, обеспечивающий комплексный контроль за состоянием почв и почвенного покрова с помощью наземных наблюдений и аэрокосмических методов.

17.7. Органические и биологические объекты

Эта группа объектов наиболее многочисленна и разнообразна: новые органические и элементорганические соединения, биологически активные и фармацевтические препараты, полимеры и материалы на их основе, продукты нефтеперерабатывающей и газоперерабатывающей промышленности, пищевые продукты, корма для животных, просто растения и животные ткани, объекты медицины и криминалистики. Вот далеко не полный перечень объектов этой группы. Химический анализ этих объектов необходим для решения технологических, социальных и научных задач. Основной задачей аналитической химии является здесь идентификация веществ, присутствующих в анализируемой пробе в чистом виде или в смеси, и их количественное определение.

В анализе органических веществ не потерял своего значения элементный анализ на углерод, водород, кислород, азот, серу, галогены. В настоящее время элементный анализ проводится в основном с применением автоматических анализаторов. Такие анализаторы позволяют использовать очень малые навески вещества (0,1—0,3 мг) и получать готовые данные о процентном содержании элементов за 8—10 мин. Применяются методы элементного анализа с разнообразными электрохимическими, спектрофотометрическими, хроматографическими и другими инструментальными приемами окончания анализа. Разработаны методы элементного анализа без разложения пробы, например рентгенофлуоресцентный.

Однако главенствующая роль принадлежит молекулярному и структурно-групповому анализам. Массовым методом в этом случае является газовая хроматография. Распространены различные варианты этого метода, в том числе реакционная газовая хроматография (см. гл. 8). Трудно перечислить все те вещества, которые можно разделить, идентифицировать и количественно определить с помощью газовой хроматографии: это смеси углеводородов, летучие жирные кислоты, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны и другие сложные соединения. Так, газовая хроматография позволяет идентифицировать компоненты запахов в пищевых продуктах.

При анализе белков, пептидов и многих других веществ большое значение имеют различные виды жидкостной хроматографии. Среди них на первом месте стоит высокоэффективная жидкостная хроматография, а также гельпроникающая и ионообменная хроматография.

В анализе сложных смесей органических веществ широко используют тонкослойную хроматографию. Количественное определение разделенных веществ проводят либо непосредственно на хроматограмме методами люминесценции и денситометрии, либо косвенно после элюирования пятна, содержащего определяемое вещество, со слоя сорбента.

Спектроскопические методы анализа являются одними из самых распространенных и широко применяемых методов, позволяющих получить полную информацию о важнейших свойствах органического вещества. Они позволяют определять содержание веществ в диапазоне от 30—40% до 10^{-5}%. Фотометрические методы используют, например, для определения пектиновых веществ, фенольных соединений, витаминов, цветности сахара, крахмала, муки, степени окисленности жиров. Люминесценцию наиболее широко применяют для идентификации и количественного определения витаминов, белков, жиров, углеводов, лекарственных препаратов, а также для определения сорта муки и наличия в ней примеси.

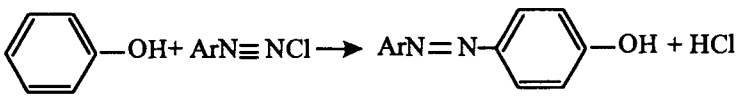
ИК-Спектроскопия и спектроскопия ЯМР позволяют прежде всего получить достаточно полную информацию о строении веществ. Кроме того, ИК-спектроскопия применяется для определения пестицидов, витаминов, пищевых красителей и других веществ. На основе импульсного метода ЯМР разработана методика экспрессного неразрушающего контроля содержания влаги и липидов в сельскохозяйственных культурах (сое, пшенице, кукурузе, подсолнухе), какао-продуктах и кондитерских изделиях.

Для анализа биологических объектов интерес представляет использование ферментных электродов. С их помощью можно определять глюкозу, аминокислоты, молочную кислоту и некоторые другие вещества. Среди других электрохимических методов анализа все большее значение приобретают вольтамперометрические методы анализа, в частности полярография. Полярографический анализ применяют для определения таких биологически активных веществ, как белки, аминокислоты, углеводы, витамины.

Сравнительно недавно основное значение в оценке качества пищевых продуктов придавали органолептическому анализу. Бесспорно, вкусовые и другие чувственные впечатления о пище имеют большое значение. Однако хорошо известно, что с помощью вредных, токсичных добавок можно придать продукту прекрасные органолептические свойства. Только химический анализ дает возможность осуществлять полный контроль как качества пищевых продуктов, так и отсутствия вредных, токсичных компонентов.

Современные клинические лаборатории преимущественно оборудованы автоматическими приборами для анализа крови, мочи, срезов ткани. Особое место в медицинской диагностике имеют иммунологические методы анализа.

В аналитической химии органических соединений широко применяют методы функционального анализа, или структурно-группового, цель которого — качественное обнаружение и определение различных функциональных групп в анализируемой пробе или в отдельных компонентах пробы. Методы функционального анализа имеют важное самостоятельное значение, особенно при анализе различных природных и промышленных объектов и в научных изысканиях при исследовании синтезированных соединений. Идентификацию функциональных групп осуществляют методами УФ- и ИК-спектроскопии, ЯМР, газовой хроматографии, электрохимическими методами. Очень часто функциональную группу нельзя определить непосредственно, тогда перед анализом с помощью химической реакции ее превращают в форму, удобную для анализа. Например, реакция замещения солей диазония с образованием азокрасителя лежит в основе одного из наиболее широко применяемых методов определения следовых количеств фенолов:



Максимум светопоглощения азокрасителей лежит в видимой области спектра; для них характерны высокие молярные коэффициенты поглощения, что позволяет с достаточной степенью надежности определять содержание фенолов.

В большинстве случаев для количественного газохроматического определения соединений с гидроксильными группами их превращают в простые и сложные эфиры.

При синтезе новых органических соединений возникает необходимость получения информации о видах и способах связывания структурных элементов в этих соединениях, в том числе об изомерии соединений. Все это является задачей структурного анализа. Для установления структуры органических соединений чаще всего применяют ИК- и ЯМР-спектроскопию. Далее следует масс-спектрометрия, электронная, ЭПР и раман-спектроскопия. Для соединений с центрами асимметрии применяют методы кругового дихроизма или дисперсии оптического вращения. В случае сложных молекул необходимо применять комбинацию различных методов анализа. Например, комбинирование таких методов, как УФ- и ИК-спектроскопия, ПМР и масс-спектрометрия, позволяет получить достаточно полную информацию о строении молекул (рис. 17.4).

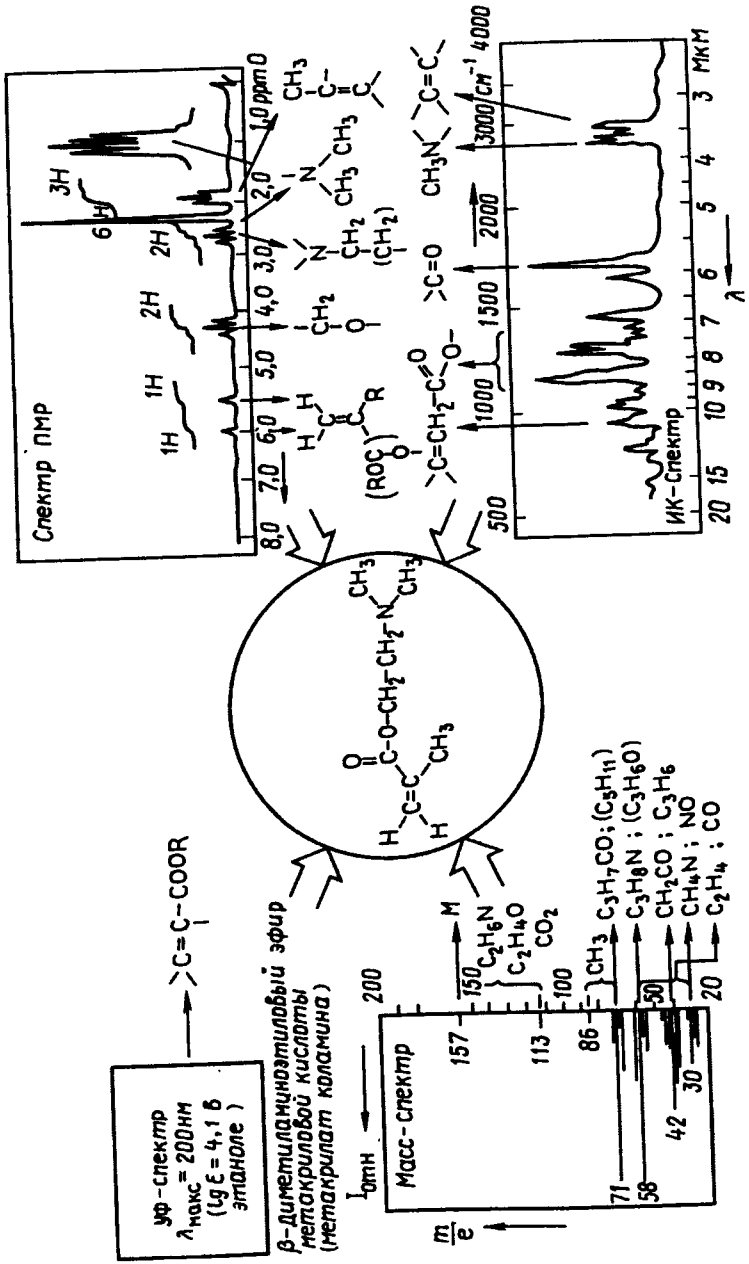


Рис. 17.4. Качественная и полуколичественная структурная информация, полученная комбинацией различных методов

Определение минеральных веществ (макро- и микроэлементов) в биологических объектах — трудная задача. Минеральные вещества играют важную физиологическую роль, участвуя в различных биохимических процессах. Избыток или недостаток минеральных веществ, необходимых для жизни растений и животных, влечет за собой тяжелые заболевания.

Таблица 17.9. **Определение микроэлементов в биологических объектах, основанное на концентрировании методами мокрой и сухой минерализации**

Определяемые элементы	Объект анализа	Условия минерализации	Метод определения
Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn	Продукты нефтепереработки	Сухое озоление в платиновом тигле в присутствии сульфоната калия или магния	Атомно-абсорбционный
Ni	Древесная кора, листья	Сухое озоление при 550 °С, время озоления 2 ч	То же
Co, Sb, Ti	Лавсан	Сухое озоление при 400—450 °С в течение 5—6 ч	Атомно-эмиссионный
Co, Fe, Ni, Zn	Органические соединения	Низкотемпературная кислородная плазма высокочастотного разряда	Атомно-абсорбционный
Микроэлементы	Кровь, срезы тканей	Низкотемпературное озоление в кислородной плазме (150° С), генерируемой высокочастотным электромагнитным полем	Рентгеновская спектрометрия, возбуждаемая протоиами
As, Ba, Cr, Fe, Mn, Rb, Sr, Ti, Zn	Биологические материалы	Обычное озоление или озоление в кислородной плазме при 100 °С	Искровая масс-спектрометрия
As, Cd, Cr, Pb, Se	Сухое молоко, волосы человека, моча и другие биологические материалы	Мокрая минерализация в автоклаве, HNO_3 (1:1), 160° С, время 30—60 мин	Атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией

Антропогенные воздействия на окружающую среду приводят к постепенному накоплению токсичных микроэлементов (As, Be, Bi, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Te) в органах и тканях животных, растениях и, как следствие, к загрязнению продуктов питания, получаемых из этого сырья. Поэтому аналитический контроль за их содержанием проводится очень строго. Осуществляется контроль за содержанием токсичных микроэлементов и в органических объектах промышленного производства. Определение элементов в органических и биологических объектах сопряжено с необходимостью их минерализации (озоления). Минерализация этих материалов осуществляется мокрым или сухими способом (см. разд. 7.8). Мокрая минерализация — обработка образца растворами кислот и окислителей, сухая — сжигание на воздухе или в атмосфере кислорода. Применяют также разложение в микроволновой печи или используют электрические разряды.

Мокрую минерализацию проводят и с применением ультразвука, что значительно ускоряет процесс растворения и снижает потери микрозлементов. Достоинствами сухой минерализации является простота исполнения и доступность. Однако очевидны и его недостатки: возможны потери микроэлементов, и процесс озоления весьма длителен. При мокрой минерализации потери микроэлементов существенно уменьшаются, но возрастает вероятность загрязнения образца при применении большого количества реагентов. Часто выгодно осуществлять мокрую минерализацию в автоклавах под давлением, что позволяет сводить к минимуму потери, сокращать расход реагентов, ускорять процесс разложения. Кроме того, в автоклавах возможно минерализовать материалы, которые при атмосферном давлении трудно или невозможно растворить.

Методами мокрой и сухой минерализации осуществляется одновременно и концентрирование микроэлементов (табл. 17.9). Для концентрирования микроэлементов используют также экстракцию, сорбцию, электролитическое выделение. Так, при анализе молока для концентрирования микроэлементов использовали ионообменную мембрану. При серийном экспресс-определении радиоиода в молоке пробу молока, смешанную с 37%-ным раствором формальдегида, пропускают через цилиндр из пенополиуретана, предварительно пропитанного 0,1 М раствором иода в 10%-ном растворе аламина-336 в толуоле. Затем сорбент γ -спектрометрируют.

Для значительного снижения пределов обнаружения микроэлементов минерализацию сочетают с другими методами концентрирования: экстракцией, сорбцией, гидридообразованием и т. д. (табл. 17.10).

Таблица 17.10. **Сочетание методов концентрирования при определении микроэлементов в биологических объектах**

Определяемые элементы	Объект анализа	Сочетание методов концентрирования	Метод определения
Al, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V	Сыворотка крови	Пробу замораживают при –20 °С и подвергают сублимационной сушке. Озоляют при 100, 150, 200 и 250 °С в течение 1 ч и при 480 °С в течение ночи. Растворяют в HNO_3 (1:1)	Атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией
Co, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Растительные материалы	Озоляют при 430—450 °С в течение 16—18 ч. Растворяют в HCl. Экстракция: пирролидиндитиокарбаминат, хлороформ	Атомно-эмиссионный
Hg	Кровь и пробы гомогенизированных внутренних органов человека	Мокрая минерализация: H_2SO_4 (конц.), HNO_3 в присутствии $KMnO_4$. Экстракция: дитизон, хлороформ	Спектрофотометрия
Be, Hf, Nb, Ta, Zr	Растения	Сухая минерализация при 500 °С. Сорбция на пирогаллоформальдегидной смоле	Атомно-эмиссионный
Cd, Co, Fe, Mo, V, Zn	Сыворотка крови, ткани животных	Мокрая автоклавная минерализация. Сорбция на комплексообразующем сорбенте с дитиокарбаминатными группами	Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой
Hg	Порошковое молоко, горох, картофель, ткани рыб	Мокрая автоклавная минерализация: смесь HCl (конц.), H_2SO_4, HNO_3 в присутствии H_2O_2. Электролитическое выделение	Атомно-флуоресцентный
As, Sb, Se	Биологические объекты	Минерализация и гидридообразование	Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой

Вопросы

1. При производстве бумаги, красителей, лекарственных препаратов, синтетических смол и при переработке нефти в сточные воды попадает значительное количество фенолов. Назовите: а) методы определения фенолов на разных этапах прохождения стоков (до очистки, после очистки, в сточной воде); б) можно ли автоматизировать анализ?
2. По каким осиовным характеристикам определяют качество воды? Перечислите методы их определеиия.
3. Укажите наиболее рациональные методы (по чувствительности, селективности, правильиости и экспрессности) определеиия органических веществ в воздухе и воде.
4. Перечислите основиые методы определения азота и фосфора в почвах. Какими методами определяют кислотность почв?
5. В сточных водах комбииата стиральиых и моющих средств проводят регулярный санитарио-токсикологический контроль содержания бора (от ПДК до 40 мг/л), калия и иатрия (0,1—100 мг/л), а также тяжелых металлов Pb, Cu, Cd, Zn, Ni (от ПДК до $n \cdot 10^{-2}$ мг/л): а) какие методы идентификации, концентрирования и определения можно использовать; б) можно ли автоматизировать аиализ?
6. Концентрат полиметаллической руды содержнт сульфиды таллия(III), цинка, кадмия и свинца. Содержаиие компонентов в пересчете на металл: Tl — 0,2%, Zn — 20%, Cd — 5% и Pb — 30%. Какие методы их определения можно использовать при указанных содержаниях?
7. Назовите методы идентификации пигментов хлорофилла, выделенных из листьев растеиий путем экстракции диэтиловым эфиром.
8. Содержание германия в рудах составляет 10^{-5}—10^{-4}%, в концентратах — 10^{-3}—10^{-1}%, в сточиых водах горно-металлургических комбинатов — 10^{-7}—10^{-5}%. Укажнте возможные методы определеиия германия для экспрессиого и арбитражиого анализов и альтернативные методы для проверки правильиостн.

Литература

Аналитическая химия. Проблемы и подходы/ Под ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмар. В 2-х томах. —М.: Мир, 2004.

Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа/ Под ред. О.М. Петрухина. —М.: Химия, 2001.

Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. — М.: Дрофа, 2002.

Куице У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. — М.: Мир, 1997.

Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. — М.: Техносфера, 2003.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. —М.: Химия, 1978.

Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. —М.: Мир, 1977.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. —М.: Мир, 1979.

Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. —М.: Мир, 1989.

Глава 9

Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. Т. 1. —М.: Мир, 1982.

Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988.

Егоров А. М., Осипов А. П., Дзантиев Б. Б., Гаврилова Е. М. Теория и практика иммуноферментного анализа. —М.: Высшая школа, 1991.

Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. — М.: Химия,1979.

Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. — М.: Мир, 1972.

Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. — М.: Мир, 1983.

Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. — М.: Мир, 1991.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. —М.: Мир, 1978.

Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. —М.: Химия, 1967.

Глава 10

Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. —М.: Химия, 1983.

Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. —М.: Мир, 2003.

Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. —М.: Мир, 1983.

Майранов ский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. —М.: Химия, 1975.

Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. —Л.: Химия, 1980.

Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. — М.: Мир, 1985.

Справочное руководство по применению ионселективных электродов. —М.: Мир, 1986.

Глава 11

Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. —М.: Мир, 1987.

Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. — М.: Мир, 1985.

Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. —М.: Химия, 1982.

Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия. —М.: Наука, 1985.

Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. —М.: Наука, 1984.

Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Физические основы метода. — М.: Наука, 1980.

Иоанн Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. —Л.: Химия, 1983.

Кузяков Ю. Я., Семененко К. А., Зоров Н. Б. Методы спектрального анализа. —М.: Изд-во МГУ, 1990.

Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. —М.: Химия, 1982.

Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. —М.: Мир, 2003.

Сверхчувствительная лазерная спектроскопия/Под ред. Д. Клайджера. —М.: Мир, 1986.

Тёрёк Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т. 1 и 2. —М.: Мир, 1982.

Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. —М.: Недра, 1988.

Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. —Л.: Химия, 1983.

Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. —М.: Мир, 1989.

Глава 12

Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. —М.: Бином, 2003.

Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию. —М.: Мир, 1993.

Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. —М.: Химия, 1983.

Спектроскопические методы определения следов элементов/Под ред. Дж. Вайнфорднера. —М.: Мир, 1979.

Сысоев А. А., Чупахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. —М.: Атомиздат, 1977.

Глава 13

Кузнецов Р. А. Активационный анализ. —М.: Атомиздат, 1974.

Новые методы радиоаналитической химии/Под ред. Г. Н. Билимович и М. Кирша. — М.: Энергия, 1982.

Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. —М.: Мир, 2003.

Глава 14

Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. —М.: Химия, 1983.

Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. —М.: Изд-во МГУ, 1987.

Уэндландт У. Термические методы анализа. —М.: Мир, 1978.

Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. —М.: Мир, 1987.

Глава 16

Баркер Ф. Компьютеры в аналитической химии. —М.: Мир, 1987.

Джонсон К. Д. Численные методы в химии. —М.: Мир, 1983.

Джурс П., Айзенауэр Т. Распознавание образов в химии. —М.: Мир, 1977.

Математические методы и ЭВМ в аналитической химии/Под ред. Л. А. Грибова. —М.: Наука, 1989.

Учи Г. Персональные компьютеры для научных работников. — М.: Мир, 1990.

Формен Дж., Стокуэл П. Автоматический химический анализ. —М.: Мир, 1978.

Форсайт Д., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. —М.: Мир, 1980.

Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989.

Шпигун Л. К., Золотов Ю. А. Проточно-инжекционный анализ. —М.: Знание, 1990.

Глава 17

Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. —М.: Мир, 1973.

Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиторнал УРСС, 2002.

Кульчинский Л. А., Гороновский И. Т., Когановский А. М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке вод. В 2 ч. —Киев.: Наукова Думка, 1980.

Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. —М.: Химия, 1984.

Мазор Л. Методы органического анализа. —М.: Мир, 1986.

Методы анализа пищевых продуктов/Под ред. Ю. А. Клячко, С. М. Беленького. —М.: Наука, 1988.

Методы количественного органического элементного микроанализа/Под ред. Н. Э. Гельман. —М.: Химия, 1987.

Моросанова С. А., Прохорова Г. В., Семеновская Е. Н. Методы анализа природных и промышленных объектов. —М.: Изд-во МГУ, 1988.

Муравьева С. И., Казинина Н. И., Прохорова Е. К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. —М.: Химия, 1988.

Определение малых концентраций элементов/Под ред. Ю. А. Золотова, В. А. Рябухина. —М.: Наука, 1986.

Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье/Под ред. Г. В. Остроумова. —М.: Недра, 1983.

Определение рудных и рассеянных металлов в минеральном сырье/Под ред. Г. В. Остроумова. —М.: Недра, 1982.

Орлов Д. С. Химия почв. —М.: Изд-во МГУ, 1992.

Сиггиа С., Ханна Дж. Количественный органический анализ по функциональным группам. —М.: Химия, 1983.

Уильямс У. Дж. Определение анионов. —М.: Химия, 1982.

Филиппова Н. А., Шкробот Э. П., Васильева Л. Н. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. —М.: Металлургия, 1980.

Хроматографический анализ окружающей среды/Под ред. Р. Гроба. —М.: Химия, 1979.

Чупахин М. С., Сухановская А. И., Красильщик В. З и др. Методы анализа чистых химических реактивов. —М.: Химия, 1984.

Шрайнер Р., Фьюсон Р., Кертин Д. и др. Идентификация органических соединений. —М.: Мир, 1983.

Предметный указатель

Абсорбция 18
Автоматизация 404
Адсорбция 18
- изотерма 18
- потенциалопределяющих ионов 19
- механизм 19
- молекулярная 19
- обменная 19
Азота определеиие 55
Активатор 106
Анализ автоматический 404
- - дискретный 404
- гравиметрический 8
- изотопный 376
- локальный 256
- металлов и сплавов 458
- миогокомпонентный 290
- миогоэлементный 228
- непрерывный проточный 406
- объектов геологических 466
- - окружающей среды 467
- - - воды природные и сточиые 473
- - - воздух 469
- - - почвы 478
- - органических, биологических 482
- поверхности 272
- проточно-инжекционный 406
- радиоактивационный 372
- - инструментальиый 375
- - радиохимический 375
- рентгеноабсорбциоиный 262
- рентгенофлуоресцентный 259
- рентгеноэмиссиоиный 257
- термический дифференциальиый 386
- фазовый 450
- факторный 444
- чистых веществ 460
- хемилюмииесцентный 327
- элементный 369
Анализаторы частоты 214
Антиген 115
Антистоксовы линии 296
Антитело 115
Апофермент 111

Биологический метод 394
- аналитические индикаторы 394
- - микроорганизмы 395
- - беспозвоночные 398
- - позвоиочиые 398
Бора определение 59
Броматометрия 94
Буфер спектроскопический 240

Вероятиость испускания 204
- перехода 204
- поглощеиия 204
- спонтанного испускания 204
Волиы длиа 200
- частота 200
Вольтамперометрия иивереионная 183
- - адсорбциониая 185
- - анодиая 184
- - катодиая 184
- прямая 179
Воспроизводимость 242, 251, 284
Время отклика 137

Гомологическая пара 242

Дейтериевая коррекция фоиа 248
Дериватограф 392
Детекторы оптические 417
- фотоэлектрические 222
- фотохимические 243
- электрохимические 418
Диаграмма Яблонского 308
Диапазои определяемых содержаний 241, 251, 284
Дилатометрия 392
Дисперсия линейная 219
- обратная линейной 219
- угловая 218
Дифракционная решетка 217
Дихроматометрия 94

Закон аддитивности 279
- Бугера—Ламберта—Бера 209
- - отклоиения 280
- - ииструментальные 280
- - химические 280
- Вульфа—Брэгга 258
- Вавилова 313
- затухаиия 314
Закои Мозли 257
- Стокса—Ломмеля 312
- Фарадея 153
- Фика 166
- фотоэффекта 266
Зародыши критические 13

Изоморфизм 20
Иммунохимические методы 115
- радиоиммунологический 115
- иммунофермеитиый 116
Ингибитор 106
Индикаторы 31
- кислотио-осиовные 48
- металлоиндикаторы 72
-окислительио-восстаиовительиые 88
- смешанные 52
- специфические 87
Ииклюзия 20
Интерферометр Майкельсоиа 220
Интерполяция 439
- сплайн-интерполяция 439
Иодометрия 94
Ионизация электронным ударом 256
Ионолюминисценция 306
Иоиометрия 147
Источиики атомизации 230, 245
- - дуга электрическая 232
- - индуктивно связанная плазма 233
- - искра электрическая 233
- - пламя 231, 245
- - электротермические 246
- возбуждеиия 230
- - рентгеиовская трубка 256

Катарометрия 392
Катодолюминесцеиция 306
Квантовый выход 307
Кинетические методы 102
- - каталитические 106, 109
- - некаталитические 106
- - ферментативиые 110
Кинетический метод
- определения концентрации 104
- - способ таигенсов 104
- - - фиксированного времени 104
Колебания деформационные 293
- валентные 293
- нормальные 293
Коллоидные системы, коагуляция 16
- - лиофильные 14
- - лиофобные 13
- - пептизация 17
- - устойчивость 15
Комплекс Михаэлиса 113
Компьютер 404
- программное обеспечение 408
Конверсия внутренняя 309
- интеркомбииацнонная 309
Кондуктометрия 192
- косвенная 196
- прямая 195
Константа автопротолиза 59
- Больцмана 228
- Михаэлиса 113
- равиовесия 87
- устойчивости реальная 65
- - условиая 67
Кофактор 111
Коэффициент поглощеиия 279
- молярного 279

- мутности 329
- распределения 21
- селективности потенциометрический 136
- Эйнштейна 204
Кривые поляризации 132
- термического анализа 386
- термогравиметрические 334
Кристаллофосфор 321
Критический край поглощеиия 254
Кулои 154
Кулонометр 155
- водородно-кислородный 156
- медный 155
- серебряный 155
Кулонометрия 153

Лампа безэлектродная разрядная 247
- с полым катодом 247
Лиция интенсивиости 247
- резонаисиая 201
- спектральная 200
- уширение доплеровское 205
- - естественное 205
- лореицовское 206
- ширина 205
Люминесцеиция 305
- интенсивность 305
- отклонение от линейности 315

Максимумы полярографические 179
Масс-спектрометрия 360
- способы ионизации 361
Масс-спектрометры 361
- квадрупольные 363
- магнитные 362
Мембрана кристаллическая 138
- жесткая 138
- жидкая 141
- полупроницаемая 135
- стеклянная 139
Метод
- базовой линии 304
- Гей-Люсака 100
- Грана 149
- Кьельдаля 55
- Мора 98
- иаименьших квадратов 437
- отдельиых навесок 34
- пипетирования 34
- Поггеидорфа 146
- стандарта внутреннего 242
- таигенсов 104
- Фаянса 99
- фиксированного времеии 104
- Фольгарда 99
Методы биологические 394
- биохимические 110
- изотопного разбавлеиия 376
- иммунохимические 115
- радиоспектроскопические 339
- ферментативные 111
Метрологические характеристики метода
- атомно-абсорбциоииого 251
- атомио-эмиссиониого 241
- спектрофотометрического 284
Механизация анализа 406
Модулятор 248
Молярная доля 65, 67
Монохроматор 214
- дифракционная решетка 217
- кристалл-анализатор 258
- отражательная решетка 217
- призма 217

Натрий карбонат, определеиие 57
Нефелометрия 328
Нижняя граница определяемых содержаний 284
Нуклеация гетерогенная 12
- гомогеиная 12

Обжнг 240
Обыскривание 240
Обертон 293
Образование зародышей 12
Окклюзия 20
Осадки аморфные 27
- загрязнение 16, 17
- кристаллические 25
- образование 11
- растворимость 12
- старение 24
Осаждеиие гомогенное 26
- осадителями иеорганическими 28
- - органическими 28
- последующее 17
- совместиое 17
Оттонка 30
Относительиое пересыщеиие 12

Переиапряжеиие 131
Пермаиганатометрия 92
Плотиость оптическая 209
Подвижность 193
Полоса пропускаиия 206
Поляризация кииетическая 131
- коицентрациониая 131
Полярограмма 161
- классtческая 162
- циклическая 175
Полярография 161
- дифференциальиая импульсиая 176
- импульсиая 175
- классическая 162
- нормальная импульсная 176
- осциллографическая 173
- перемеиио-токовая 177
- - квадратно-волиовая 179
- - синусоидальная 177
Помехи 234, 248, 280
- инструментальные 280
- спектральные 234, 248
- физико-химические 236, 250
- фои 236, 248
- химические 280
Порог коагуляции 16
Постояиная Планка 200
Потенциал асимметрии 140
-диффузионный 124
- измерение 146
- равновесный 84, 127
- стандартный 93
- формальиый 83
- электрокинетнческий 15
Правило адсорбции 18
- зеркальиой симметрии Левшииа 312
- Каши 312
- Паиета—Фаянса—Хана 18
Призма Литтрова 217
- Корию 217
- Резерфорда—Броунинга 217
Принцип иеопределенности Гейзенберга 205
Пропускаиие 209
- дифферeициальиый способ измерения 286
Проточный анализ 405
- непрерывиый 406
- иижекциоиный 406
- - проточно-иижекциоиый 408
- - последовательный 408
- электроинжекциоиый 412
- размывание зои 412
- приборы 416

Радиолюмииесценция 306
Разрешающая способность прибора 219
Рассеяиие комбинациоииое 296
- комптоиовское 253
- релеевское 290, 328
- Тиндаля 328
Раствор контрольный 55
- пресыщенный 11
- стандартный 35, 55, 90
Реакция индикаториая 103
Релаксация колебательная 309
- спин-решеточиая 341
- спии-спиновая 342
Рентгенолюминесценция 306

Робот лабораторный 406

Самопоглощение 234
Сверхрастворимость 12
Светосила 220
Светофильтры 214
Селективность 242, 251, 285
Скорость роста частиц 12
Слой адсорбционный 14
- диффузный 15
- двойной электрический 15
Сонолюминесценция 306
Соосаждение 18
- способы уменьшения 23
Спектр атомный 206
- диффузного отражения 331
- инфракрасный 295
- колебательный 295
- комбинационного рассеяния 295
- люминесцеитиый 201
- молекулярные 206
- оптико-акустический 333
- оптический 201
- поглощения 275
- радиочастотный 201
- рентгеновский 254
- электромагнитиый 206, 226
- электронный 226
- эмиссионный 201
Спектральная полоса пропускания 219
Спектрометры с волновой дисперсией 258
- энергетической дисперсией 258
- абсорбционный 210
- люминесцеитиый 211
- магнитиого резонанса 212
- Мёссбауэровский 380
- эмиссионный 210
Спектроскопия атомно-абсорбционная 244
- атомно-флуоресцеитиая 252
- атомно-эмиссионная 228
- диффузного отражения 331
- инфракрасная 291
- комбинационного рассеяния 295
- мёсбауэровская 379
- молекулярная 273
- оже-электронная 270
- оптико-акустическая 333
- рентгеновская 253
- термолинзовая 336
- фотоэлектронная 266
- химический сдвиг 384
- электронная 263
Спектрофотометрия 274
- дифференциальная 286
- производная 288
Старение осадка 24
Стоксовы лиинии 296
Субстрат 111
Субъединица 111

Таутометрия 47
Термолюминесценция 306
Термограмма 364
Титрант 31
- кулонометрический 158
Титрование 31
- амперометрическое 186
- в иеводных средах 59
- вытеснительное 82
- заместителя 33
- кислотно-основное 42
- комплексонометрическое 61
- кондуктометрическое 195
- косвенное 82
- кривые билогарифмические 39
- - крутизна 40
- - линейные 40
- - монологарифмические 37
- - связь с диаграммой состояния 47
- - скачок 37
- кулонометрическое 158
- многоосновных кислот 45
- обратное 32
- окислительно-восстановительное 83
- осадительное 97
- погрешности кислотно-основного 53
- - комплексонометрического 76
- - окислительно-восстановительного 89
- - осадительного 100
- потенциометрическое 149
- прямое 32, 78
- термометрическое 389
Ток анодный 123
- диффузионный 165
- заряжения (емкостиый) 164
- катодный 123
- предельный 167
- фарадеевский 123
- эффективность 153
Точка нзоэлектрическая 14
- стехиометричности 31
- титрования конечная 31
- эквивалеитиости 31
Триболюминесценция 306
Турбидиметрия 328
Тушение люминесценции 316
- динамическое 317
- концентрационное 316
- посторонними веществами 316
- статическое 317
- температурное 316

Уравнение Ильковича 167
- Ломакина—Шайбе 230
- Никольского 135
- обратимой полярографической волны 163

Фактор гравиметрический 9
Фермент 111
Фиксанал 35
Фильтр Савицкого—Голея 440
Флуоресцеиция 308
- замедленная 308
- кратковременная 308
- молекулярная 305
Форма гравиметрическая 9
- осаждаемая 9
Формула Больцмана 228
- Штерна—Фольмера 317
Фосфоресценция 308
Фотолюминесценция 306
Функция
- Кубелки—Мунка 331
Фурье-спектрометр 299

Хромато-масс-спектрометрия 367
Хемилюминесценция 306
Химический сдвиг 268, 350

Цвиттер-ионы 63

Число волновое 205
- Фарадея 153
Чувствительность 241, 251

Электрогравиметрия 196
Электрод водородиый 151
- газочувствительный 143
- индикаторный 134
- нонселективный 135, 137
- мембранный 134
- металлический 145
- насыщенный каломельный 126
- неполяризуемый 129
- поляризуемый 129
- ртутный капающий 163
- сравнения 125
- стеклянный 140
- сурьмяный 151
- фермеитиый 144
- фторидселективный 138
- хингидронный 151
- хлоридсеребряный 125
Электронный парамагнитный резонанс 339, 343
Электропроводность 193
- удельная 193
Элемент Вестона 147
- гальванический 127

Эиергетический выход 307
Эиергоанализатор 267
Энтальпиметрия 391
Этилендиаминтетрауксусиая кислота (ЭДТА) 63
Эффект Доплера 205
- Зеемана 249, 345
- Мёссбауэра 383
- Шпольского 322
Эффектор 111

Ядериый магнитиый резоиаис 339, 349
Ячейка без жидкостного соединения 124
- с жидкостным соединиеиием 124
- электролитическая 127
- электрохимическая 123

Оглавление

Предисловие 5
Предисловие к третьему изданию 6
***Глава 9.* Химические методы** 8
9.1. Гравиметрические методы 8
9.1.1. Сущность метода 9
9.1.2. Образование осадка 11
9.1.3. Коллоидное состояиие 13
9.1.4. Загрязиеиие осадка 17
9.1.5. Стареиие осадка 24
9.1.6. Условия получеиия осадка 25
9.1.7. Примеиеиие гравиметрических методов 27
9.1.8. Методы отгоики 30
9.2. Тнтриметрические методы 31
9.2.1. Сущиость титриметрии 31
9.2.2. Стандартные растворы 35
9.2.3. Крнвые титроваиия 36
9.2.4. Кислотио-осиовиое титроваиие 42
9.2.5. Комплексометрия. Комплексоиометрическое титроваиие 61
9.2.6. Окислительио-восстановительиое титроваиие 83
9.2.7. Осадительиое титроваиие 97
9.3. Кинетические методы анализа 102
9.4. Биохимические методы 110
Вопросы 117
***Глава 10.* Электрохимические методы** 121
10.1. Общие вопросы 121
10.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент 122
10.1.2. Ячейка без жидкостного соединиения и с жидкостным соединением. Диффузиоииый потеициал 124
10.1.3. Индикаториый электрод и электрод сравиеиия 125
10.1.4. Гальваиический элемент и электролитическая ячейка 127
10.1.5. Равиовесиые электрохимические системы 127
10.1.6. Неравиовесиые электрохимические системы 129
10.1.7. Классификация электрохимических методов 133
10.2. Потеициометрия 134
10.2.1. Индикаторные электроды 134
10.2.2. Измереиие потенциала 146
10.2.3. Иоиометрия 147
10.2.4. Потеициометрическое титрование 149
10.3. Кулоиометрия 153
10.3.1. Закоиы Фарадея. Варианты кулоиометрии 153
10.3.2. Условия проведеиия прямых и косвеиных кулонометрических определеиий 154

10.3.3. Прямая кулонометрия 156
10.3.4. Кулоиометрическое титроваиие 158
10.4. Вольтамперометрические методы 160
10.4.1. Общие вопросы 160
10.4.2. Классическая полярография 162
10.4.3. Способы улучшения соотношения емкостный ток — фарадеевский ток. Современные разновидности полярографии 173
10.4.4. Вольтамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала (осциллографическая полярография) 173
10.4.5. Импульсная полярография 175
10.4.6. Переменно-токовая полярография 177
10.4.7. Вольтамперометрия 179
10.4.8. Амперометрическое титрование 186
10.4.9. Применение вольтамперометрии для изучения и определения органических соединений 189
10.5. Другие электрохимические методы 192
10.5.1. Кондуктометрия 192
10.5.2. Электрогравиметрия 196
Вопросы 197

Глава 11. **Спектроскопические методы** 199

11.1. Общие положения 199
11.1.1. Спектры испускания, поглощения и рассеяния 199
11.1.2. Интенсивность спектральных линий 203
11.1.3. Ширина спектральной линии 205
11.1.4. Структура атомных и молекулярных спектров 206
11.1.5. Получение графического представления спектров 208
11.2. Спектральные приборы и характеристики их основных узлов 209
11.3. Атомная спектроскопия 225
11.3.1. Общие положения 225
11.3.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия 228
11.3.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия 244
11.3.4. Атомно-флуоресцентная спектроскопия 252
11.3.5. Рентгеновская спектроскопия 253
11.3.6. Электронная спектроскопия 263
11.4. Молекулярная спектроскопия 273
11.4.1. Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях 274
11.4.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния 291
11.4.3. Молекулярная люминесценция 305
11.4.4. Нефелометрия и турбидиметрия 328
11.4.5. Спектроскопия диффузного отражения 331
11.4.6. Оптико-акустическая спектроскопия 333
11.4.7. Термолинзовая спектроскопия 336
11.5. Радиоспектроскопические методы 339
Вопросы 353

Глава 12. **Масс-спектрометрические методы** 360

12.1. Сущность метода 360
12.2. Анализ органических веществ 365
12.3. Элементный анализ 369
Вопросы 371

Глава 13. **Методы анализа, основанные на радиоактивности** 372

13.1. Радиоактивационный анализ 372
13.2. Методы изотопного разбавления 376
13.3. Методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений, и чисто радиометрические методы 377
13.4. Мёссбауэровская спектроскопия 379
Вопросы 382

Глава 14. **Термические методы** 383

14.1. Термогравиметрия 383
14.2. Термический анализ 386
14.3. Термотитриметрия 389
14.4. Другие термические методы 391
Вопросы 393

Глава 15. Биологический **метод анализа** 394

Вопросы 399

Глава 16. **Автоматизация и компьютеризация анализа** 400

16.1. Различные подходы к автоматизации анализа 401
16.2. Лабораторные роботы 402
16.3. Автоматический анализ 404
16.4. Автоматизированный лабораторный анализ 420
16.5. Автоматизированный контроль технологических процессов 431
16.6. Компьютеризация анализа — общие вопросы 434
16.7. Управление и сбор данных 435
16.8. Первичная обработка данных 436
16.9. Интерпретация данных 441
Вопросы 453

Глава 17. **Анализ конкретных объектов** 455

17.1. Задачи и планирование анализа 455
17.2. Качественный и полуколичественный анализ. Фазовый анализ 456
17.3. Металлы и сплавы 458
17.4. Высокочистые вещества 460
17.5. Геологические объекты 466
17.6. Объекты окружающей среды 467
17.7. Органические и биологические объекты 482
Вопросы 489

Литература 490

Предметный указатель 494

Учебное издание

Алов Николай Викторович, **Барбалат** Юрий Александрович,
Гармаш Андрей Викторович, **Дорохова** Евгения Николаевна,
Долманова Инга Федоровна, **Золотов** Юрий Александрович,
Иванов Вадим Михайлович, **Иванова** Елена Константиновна,
Моросанова Елена Игоревна, **Плетнев** Игорь Владимирович,
Прохорова Галина Васильевна, **Фадеева** Валентина Ивановна,
Шеховцова Татьяна Николаевна

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 2 кн. Книга 2.

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Редактор *Т.С. Костян*
Художественный редактор *А.Ю. Войткевич*
Технический редактор *Л.А. Овчинникова*
Компьютерный набор и верстка *С.Ч. Соколовский*
Корректоры *В.А. Жилкина, Г.Н. Петрова*

Художественное оформление серии выполнено
Издательством Московского университета
и издательством «Проспект» по заказу Московского университета

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.
Изд. № РЕНТ-12. Подп. в печать 17.08.04. Формат $60\times88^{1}/_{16}$.
Бум. офсетная. Гарнитура «Пресс-Роман». Печать офсетная.
Объем 30,87 усл. печ. л. 31,37 усл. кр.-отт.
Тираж 8 000 экз. Заказ № 4312.

ФГУП «Издательство «Высшая школа»
127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.
Тел.: (095) 200-04-56
http://www.v-shkola.ru E-mail: info@v-shkola.ru

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс: (095) 200-03-01.
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отпечатано на ФГУП ордена «Знак Почета»
Смоленская областная типография им. В.И. Смирнова.
214000, г. Смоленск, пр-т им. Ю. Гагарина, 2.